

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2003-306538(P2003-306538
A)

(43)【公開日】

平成15年10月31日(2003. 10. 31)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2003- 306538 (P2003-
306538A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15*October 31 * (2003.10.31)

Public Availability

(43)【公開日】

平成15年10月31日(2003. 10. 31)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15*October 31 * (2003.10.31)

Technical

(54)【発明の名称】

ポリエステル、それからなるポリエステル成形物
およびその製造方法

(54) [Title of Invention]

**THEN POLYESTER , POLYESTER MOLDED
ARTICLE AND ITS MANUFACTURING METHOD
WHICH BECOME**

(51)【国際特許分類第 7 版】

C08G 63/87

C08J 5/00 CFD

// C08L 67:00

【FI】

C08G 63/87

C08J 5/00 CFD

C08L 67:00

【請求項の数】

20

【出願形態】

OL

【全頁数】

19

【テーマコード(参考)】

4F0714J029

【F ターム(参考)】

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/87

C08J 5/00 CFD

// C08L 67:00

【FI】

C08G 63/87

C08J 5/00 CFD

C08L 67:00

[Number of Claims]

20

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

19

[Theme Code (For Reference)]

4F0714J029

[F Term (For Reference)]

JP2003306538A

2003-10-31

4F071 AA43 AA88 AB06 AB15 AC09 AC15
AE03 AF27Y AF30Y 4J029 AA02 AA03 AA05
AB04 AE01 BA03 BA04 BA07 BA08 BA10
BD03A BF09 BF25 CA01 CA02 CA03 CA04
CA05 CA06 CB04A CB05A CB05B CB06A
CB09A CC05A CC06A CC09 CF13 DB12 DB13
EA01 EB04A EC01 EG02 EG07 EG09 GA13
GA14 GA17 JA061 JA121 JA251 JA261 JB131
JB171 JC451 JC461 JC481 JC551 JC581 JC751
JE182 JF021 JF031 JF131 JF141 JF181 JF261
JF321 JF331 JF341 JF351 JF361 JF371 JF431
JF441 JF471 JF511 JF541 JF561 JF571 KD02
KE05 KE12 KF02 KF04

4F071 AA43 AA88 AB06 AB15 AC09 AC15 AE03 AF27Y
AF30Y 4J029 AA02 AA03 AA05 AB04 AE01 BA 03 BA 04
BA 07 BA 08 BA 10 BD03A BF09 BF25 CA01 CA02 CA03
CA04 CA05 CA06 CB04A CB05A CB05BCB 06A CB09A
CC05A CC06A CC09 CF13 DB12 DB13 EA01 EB04A EC
01 EG 02 EG 07 EG 09 GA13 GA14 GA17 JA061 JA121
JA251 JA261 JB131 JB171 JC451 JC461 JC481 JC551
JC581 JC751 JE182 JF021 JF031 JF131 JF141 JF181 JF261
JF321 JF331 JF341 JF351 JF361 JF371 JF431 JF441 JF471
JF511 JF541 JF561 JF571 KD02 KE05 KE12 KF02 KF04

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2002-112428(P2002-112428)

Japan Patent Application 2002- 112428 (P2002- 112428)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成14年4月15日(2002. 4. 15)

Heisei 14*April 15* (2002.4.15)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003160

000003160

【氏名又は名称】

[Name]

東洋紡績株式会社

TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

Inventors

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

中嶋 孝宏

Nakajima *Hiroshi

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株
式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

松井 義直

Matsui Yoshinao

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

渡辺 直樹

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

形舞 祥一

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

成型物が透明性および耐熱性に優れ、熔融成形時の環状オリゴマー類の生成による金型汚れに伴う品質低下を抑制し、生産性が改善されたポリエステル成形物を与えるポリエステルおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】

アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種と、リン化合物から選ばれる少なくとも1種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルの重縮合させる液相重縮合工程(1)と、工程(1)で得られたポリエステルの粒状化する工程(2)と、工程(2)で得られたポリエステルの特定条件下で予備結晶化させる工程(3)と、工程(3)で得られるポリエステルの特定条件下で加熱処理する固相重合工程(4)と、工程(4)で得られたポリエステルペレットなどを水等に接触させる処理工程(5)とからなるポリエステルの製造方法。

Claims

【特許請求の範囲】

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72) [Inventor]

[Name]

Watanabe Naoki

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72) [Inventor]

[Name]

** Shoichi

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

quality decrease where molded article is superior in transparency, and heat resistance accompanies mold fouling with formation of cyclic oligomer at time of the melt molding is controled, polyester and its manufacturing method which give polyester molded article where productivity is improved are offered.

[Means to Solve the Problems]

From group which consists of aluminum and its compound underexisting of condensation catalyst which includes at least 1 kind which from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen is chosen, liquid phase condensation polymerization Process which polyester condensation polymerization is done (1) with, Process which polyester which is acquired with Process (1) granulation is done (2) with, polyester which is acquired with Process (2) under certain conditions preparatory crystallization Process which is done (3) with, polyester which is acquired with Process (3) under certain conditions the heat treatment solid phase polymerization Process which is done (4) with, polyester pellet etc which is acquired with Process (4) manufacturing method . of polyester which consists of treatment step (5) which contacts water etc

[Claim(s)]

【請求項 1】

アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、また必要に応じて、Sb, Ge, Ti, Co および Mg などの第 2 金属含有化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを重縮合させる液相重縮合工程(1)と、工程(1)で得られたポリエステルを粒状化する工程(2)と、工程(2)で得られたポリエステルの不活性ガス雰囲気下、ガラス転移点(Tg)以上でかつ融点以下の温度で予備結晶化させる予備結晶化工程(3)と、工程(3)で得られるポリエステルの不活性ガス雰囲気下、融点以下の温度で加熱処理する固相重縮合工程(4)と、工程(4)で得られたポリエステルペレットを水に接触させる水処理工程(5)からなることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 2】

上記工程(4)で得られるポリエステルの固有粘度(IV)が 0.55~1.50dl/g であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 3】

アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、また必要に応じて、Sb, Ge, Ti, Co および Mg などの第 2 金属含有化合物より選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを重縮合させる液相重縮合工程(1)と、工程(1)で得られたポリエステルの不活性ガス雰囲気下、ガラス転移点(Tg)以上でかつ融点以下の温度で予備結晶化させる予備結晶化工程(3)と、工程(3)で得られるポリエステルの不活性ガス雰囲気下、融点以下の温度で加熱処理する固相重縮合工程(4)と、工程(4)で得られたポリエステルペレットを水に接触させる水処理工程(5)からなることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 4】

上記水処理工程に供するポリエステルペレットのオリゴマー含有量が 0.5 重量%以下であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 5】

上記水処理工程の代わりにリン含有水溶液、有機溶剤溶液あるいはリン含有有機溶剤溶液で処理することを特徴とする請求項 1~4 のいずれ

[Claim 1]

Including at least 1 kind which is chosen from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen from group which consists of aluminum and its compound, In addition from according to need, Sb, Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal-containing compound under existing of condensation catalyst which includes at least 1 kind which is chosen, liquid phase condensation polymerization Process which polyester condensation polymerization is done (1) with, Process which polyester which is acquired with Process (1) granulation is done (2) with, polyester which is acquired with Process (2) under inert gas atmosphere and above glass transition temperature (Tg) and with temperature of melting point or lower preparatory crystallization preparatory crystallization process which is done (3) with, manufacturing method of polyester which polyester which is acquired with the Process (3) under inert gas atmosphere, solid phase polymerization Process which heat treatment is done (4) with, polyester pellet which is acquired with Process (4) consists of water treatment Process (5) which contacts water with temperature of melting point or lower and makes feature

[Claim 2]

inherent viscosity (IV) of polyester which is acquired with above-mentioned Process (4) (4) is 0.55 - 1.50 dl/g and manufacturing method of polyester which is stated in Claim 1 which is made feature

[Claim 3]

Including at least 1 kind which is chosen from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen from group which consists of aluminum and its compound, In addition under existing of condensation catalyst which includes at least 1 kind which is chosen, liquid phase condensation polymerization Process which polyester condensation polymerization is done (1) with, passing by Process (2) which polyester which is acquired with the Process (1) granulation is done from according to need, Sb, Ge, Ti, Co, and Mg or other 2nd metal-containing compound polyester pellet which it acquires manufacturing method of polyester which consists of water treatment step which contacts water

[Claim 4]

oligomer content of polyester pellet which is offered to above-mentioned water treatment step is 0.5 weight % or less and manufacturing method of polyester which is stated in any of Claim 1 ~3 which is made feature

[Claim 5]

In place of above-mentioned water treatment step it treats with phosphorus content aqueous solution, organic solvent solution or the phosphorus content organic solvent solution

かに記載のポリエステル製造方法。

【請求項 6】

上記アルミニウム化合物が酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1~5 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 7】

上記リン化合物がホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1~6 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 8】

ポリエステルが芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られる生成物を重縮合して得られたものであることを特徴とする請求項 1~7 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 9】

前記ジカルボン酸がテレフタル酸を主たる成分として含むことを特徴とする請求項 1~8 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 10】

前記ジカルボン酸がイソフタル酸および/またはナフタレンジカルボン酸を 0~15 モル%含有することを特徴とする請求項 1~9 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 11】

前記第 2 金属元素であるアンチモン化合物のポリエステル中の残存量がアンチモン原子として 150ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~10 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 12】

前記第 2 金属元素であるゲルマニウム化合物のポリエステル中の残存量がゲルマニウム原子として 30ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~11 のいずれかに記載のポリエステ

manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~4 which is made feature

[Claim 6]

It is a at least 1 kind where above-mentioned aluminum compound is chosen from aluminum acetate , basic aluminum acetate , poly aluminum chloride and aluminum acetylacetonate and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~5 which is made feature

[Claim 7]

It is a at least 1 kind which is chosen from group where above-mentioned phosphorus compound consists of phosphonic acid compound , phosphinic acid compound , phosphine oxide compound , phosphonic acid compound , phosphinous acid compound , phosphine compound and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~6 which is made feature

[Claim 8]

polyester condensation polymerization doing product which is acquired aromatic dicarboxylic acid or the ester-forming derivative and diol or by esterification or transesterification of ester-forming derivative it is something which it acquires and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~7 which is made feature

[Claim 9]

manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~8 to which aforementioned dicarboxylic acid includes terephthalic acid makes feature as main component and

[Claim 10]

Aforementioned dicarboxylic acid 0 - 15 mole % contains isophthalic acid and/or naphthalenedicarboxylic acid manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~9 which is made feature

[Claim 11]

residual amount in polyester of antimony compound which is aforementioned 2 nd metal element it is a quantity of 150 ppm or less as antimony atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~10 which is made feature

[Claim 12]

residual amount in polyester of germanium compound which is aforementioned 2 nd metal element it is a quantity of 30 ppm or less as germanium atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~11 which is

ルの製造方法。

【請求項 13】

前記第 2 金属元素であるチタン化合物のポリエステル中の残存量がチタン原子として 5ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~12 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 14】

前記第 2 金属元素であるマグネシウム化合物のポリエステル中の残存量がマグネシウム原子として 30 ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~13 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 15】

前記第 2 金属元素であるコバルト化合物のポリエステル中の残存量がコバルト原子として 10ppm 以下の量であることを特徴とする請求項 1~14 のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 16】

請求項 1~15 のいずれかに記載の方法で製造されたポリエステル。

【請求項 17】

請求項 16 に記載のポリエステルの射出成形あるいは押し出し成形することによって特徴とするポリエステル成形物の製造方法。

【請求項 18】

請求項 16 に記載のポリエステルからなる中空成形体。

【請求項 19】

請求項 16 に記載のポリエステルからなるシート。

【請求項 20】

請求項 16 に記載のポリエステルからなるフィルム。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステル、それからなるポリエステル成形物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、透明性および耐熱性に優れ、熔融成形時の環状オリゴマー類の生成などによる金型

made feature

[Claim 13]

residual amount in polyester of titanium compound which is aforementioned 2 nd metal element it is a quantity of 5 ppm or less as titanium atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~12 which is made feature

[Claim 14]

residual amount in polyester of magnesium compound which is aforementioned 2 nd metal element it is a quantity of 30 ppm or less as magnesium atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~13 which is made feature

[Claim 15]

residual amount in polyester of cobalt compound which is aforementioned 2 nd metal element it is a quantity of 10 ppm or less as cobalt atom and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 ~14 which is made feature

[Claim 16]

polyester . which is produced with method which is stated in the any of Claim 1 ~15

[Claim 17]

manufacturing method . of polyester molded article which injection molding or extrusion molding does polyester which is stated in Claim 16 and makes feature

[Claim 18]

hollow molded article . which consists of polyester which is stated in Claim 16

[Claim 19]

sheet . which consists of polyester which is stated in Claim 16

[Claim 20]

film . which consists of polyester which is stated in Claim 16

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

As for this invention, it regards polyester molded article and its manufacturing method which polyester , then become, furthermore details are superior in transparency , and the heat resistance accompany mold fouling with such as formation of

汚れに伴う表面肌荒れや白化などの品質低下を抑制し、生産性が改善されたポリエステル成形物を与えるポリエステル、それからなるポリエステル成形物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等に代表されるポリエステルは、機械的特性、及び化学的特性に優れており、それぞれのポリエステルの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。

特に、ポリエチレンテレフタレートなどの飽和ポリエステルからなるボトルは、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリアー性に優れるため、ジュース、炭酸飲料、清涼飲料などの飲料充填用容器および目薬、化粧品などの容器として広く使用されている。

【0003】

代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールを主構成成分とするポリエステルは、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化反応もしくはエステル交換反応によってビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートなどのオリゴマー混合物を製造し、これを高温、真空中で触媒を用いて液相重縮合させ、粒状化後、固相重縮合し成形用ペレットが製造される。

こうして製造されたポリエステルペレットは射出成形してプリフォームを製造し、次いでこのプリフォームをブロー成形するなどして二軸延伸し、ボトル状に成形されることで製造されている。

【0004】

このポリエステルボトルには、一般に CT(環状トリマー)などの環状オリゴマー類が含まれている。

この環状オリゴマー類は、成形前のポリエステルペレット中に含有されていることはもとより、さらに成形時にも新たに生成することが知られている。

cyclic oligomer at the time of melt molding control surface skin roughening and whitening or other quality decrease which, polyester, which gives polyester molded article where productivity is improved it regards polyester molded article and its manufacturing method which then become.

【0002】

【Prior Art】

polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), polyester which is represented in the polyethylene naphthalate (PEN) etc is superior in mechanical property, and chemical characteristic is used casing, of bottle, electrical & electronic parts which is a fiber, packing and a for magnetic tape or other film or sheet, hollow molded article of for example clothing and industrial material use according to characteristic of respective polyester, in addition in the engineering plastic molded article or other broad field.

Especially, bottle which consists of polyethylene terephthalate or other saturated polyester, because it is superior in mechanical strength, heat resistance, transparency and gas barrier property, is used widely as container and eye medicine, cosmetics or other container for juice, carbonated beverage, chilled beverage or other beverage filling.

【0003】

polyester which designates aromatic dicarboxylic acid and alkylene glycol which are a representative polyester as main constituent, in case of for example polyethylene terephthalate (PET), produces bis (2-hydroxyethyl) terephthalate or other oligomer blend with esterification reaction or transesterification of terephthalic acid or dimethyl terephthalate and ethyleneglycol, liquid phase condensation polymerization doing under high temperature, vacuum making use of catalyst, after the granulation, solid phase condensation polymerization does this and pellet for formation is produced.

In this way, polyester pellet which is produced injection molding doing, produces the preform, blow molding such as does this preform next doing biaxial stretching it does, it is produced by fact that it forms in bottle.

【0004】

CT (cyclic trimer) or other cyclic oligomer are included in this polyester bottle, generally.

As for this cyclic oligomer, from first, furthermore it forms that it is contained in polyester pellet before forming it is known anew even when forming.

この環状オリゴマー類は、ボトル製造の際、射出成形機の金型ベント部あるいはブロー成形金型の内面、ガス排気口あるいは排気管に付着し、いわゆる金型汚れによる生産性低下の一因になっていた。

さらに該金型汚れは、ボトル表面の肌荒れや白化に繋がり、商品価値を損なうものであった。

【0005】

従来から、このようなポリエステル重縮合時に用いられるポリエステル重縮合触媒としては、アンチモンあるいはゲルマニウム化合物が広く用いられている。

三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生し、フィルムの表面欠点の原因にもなる。

また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性の優れた中空成形品を得ることが困難である。

このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれている。

【0006】

アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有し、かつ上記の問題を有しないポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から系外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

【0007】

アンチモン系あるいはゲルマニウム系触媒に代わる重縮合触媒の検討も行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステルは熔融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

【0008】

this cyclic oligomer, case of bottle production, deposited in die vent of the injection molding machine, or interior surface, gas air outlet or exhaust pipe of blow molding die with so-called mold fouling had become cause of productivity decrease.

Furthermore those where said mold fouling is connected to skin roughening and the whitening of bottle surface, impairs commercial value.

【0005】

From until recently, antimony or germanium compound is widely used as the polyester condensation catalyst which is used at time of condensation polymerization of polyester a this way.

antimony trioxide with inexpensive, is catalyst which has catalytic activity which at same time is superior, but when this you use with addition quantity of the extent where main component, namely practical polymerization rate are shown, because metal antimony precipitates at time of condensation polymerization, mildew and foreign matter occur in polyester, become also cause of surface deficiency of film.

In addition, when it makes molded article or other starting material of hollow, hollow molded article where the transparency is superior is obtained, it is difficult.

With warp and weft a this way, antimony is not included completely or polyester which does not include antimony as catalyst main component is desired.

【0006】

It possesses catalytic activity which is superior other than antimony compound, the germanium compound has already been utilized as catalyst which gives polyester which at same time does not possess above-mentioned problem, but as for this catalyst is a expensive very, problem that and, While polymerizing from reaction system to distill it damages easily to the outside the system and catalyst concentration of reaction system changes and there is a problem in having possessed problem that control of polymerization becomes difficult, using as catalyst main component.

【0007】

Also examination of condensation catalyst which is substituted to antimony-based or the germanium-based catalyst is done, titanium compound which is represented in tetra alkoxy titanate has been proposed already, but polyester which is produced making use of these it is easy to receive thermal degradation at time of melt molding, it possesses problem that in addition polyester colors considerably.

【0008】

一方、アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。

本発明者らは、鋭意研究の結果、アルミニウム化合物にリン化合物を併用することでアルミニウム化合物の触媒活性を著しく向上させることを見出した。

しかも、該触媒系は、従来触媒であるアンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系触媒に比べて成形物の透明性および耐熱性にも優れるものであるが、熔融成形時、CT で代表されるオリゴマー類生成の抑制効果は不十分であるという問題点が依然として残るものであった。

【0009】

以上のような経緯で、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れ、透明性に優れ、かつ熔融成形時に生成するオリゴマー類を可能な限り抑制したポリエステル製造方法が望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記した、欠点を有するアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物およびチタン化合物を触媒主成分として含まず、触媒金属成分としてアルミニウム化合物を用いて、耐熱老化性に優れ、異物発生が少なく透明性にも優れ、しかもシート、フィルムあるいはボトルなどの熔融成形時に生成するオリゴマー類を抑制したポリエステル成形物を与えるポリエステルおよびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明に係るポリエステル成形物の製造方法は、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、かつ必要に応じて、第 2 金属含有成分として Sb, Ge, Ti, Co および Mg などの第 2 金属含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを重縮合させる液相重縮合工程(1)と、工程(1)で得られたポリエステルの粒状化する工程(2)と、工程(2)で得られたポリエステルの不活性ガス雰囲気下、ガラス転移点(Tg)以上、かつ融点以下の温度で予備結晶化させる予備結晶

On one hand, aluminum compound is inferior to catalytic activity generally, it is known.

As for these inventors, result of diligent research, catalytic activity of aluminum compound improves was discovered considerably by fact that phosphorus compound is jointly used to aluminum compound.

Furthermore, as for said catalyst system, it is something which is superior even in transparency and heat resistance of molded article in comparison with antimony, germanium and titanium type catalyst which are a catalyst until recently, but at time of the melt molding, as for suppression effect of oligomers formation which is represented with CT problem that is insufficient, those which remain as still.

【0009】

Like above in warp and weft, in polymerization catalyst which designates metal component other than antimony, germanium and titanium type as main metal component of catalyst, it is superior in catalytic activity, is superior in transparency, possible limit is controlled manufacturing method of polyester which is desired oligomers which at same time is formed at time of melt molding.

【0010】

【Problems to be Solved by the Invention】

It does not include antimony compound, germanium compound or titanium compound which before inscribed the objective of this invention, possess deficiency as catalyst main component, it is superior in heat ageing resistance making use of aluminum compound as catalyst metal component, foreign matter generation is little even in transparency being superior. Furthermore it is to offer polyester and its manufacturing method which give the polyester molded article which controls oligomers which is formed at time of the sheet, film or bottle or other melt molding.

【0011】

【Means to Solve the Problems】

As for manufacturing method of polyester molded article which relates to this invention, including at least 1 kind which is chosen from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen from group which consists of aluminum and its compound, At same time under existing of condensation catalyst which includes at least 1 kind which is chosen from Sb, Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal-containing compound as according to need, 2nd metal-containing component, liquid phase condensation polymerization Process which polyester condensation polymerization is done (1) with, Process which polyester which is acquired with Process (1) granulation is done (2)

化工程(3)と、工程(3)で得られるポリエステルを不活性ガス雰囲気下、融点以下の温度で加熱処理する固相重合工程(4)と、工程(4)で得られたポリエステルペレットを水、リン含有水溶液、有機溶剤およびリン含有有機溶剤溶液のいずれかに接触させる処理工程(5)からなることを特徴とするポリエステルの製造方法、あるいは、上記工程(1)および工程(2)を経てえられたポリエステルペレットを水、リン含有水溶液、有機溶剤およびリン含有有機溶剤溶液のいずれかに接触させる処理工程からなることを特徴とするポリエステルの製造方法で本発明の目的は達成される。

【0012】

また、上記ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体およびジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られる生成物を重縮合したものをポリエステルレジンとして用いることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明で利用できるポリエステル重縮合触媒は、主としてアルミニウムおよびその化合物、リン系化合物および必要に応じて用いられるSb, Ge, Ti, Co および Mg などの第2金属化合物から選ばれた少なくとも1種で構成される。

【0014】

本発明の重縮合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用できる。

アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リ

with, the polyester which is acquired with Process (2) under inert gas atmosphere and above glass transition temperature (T_g), at same time with temperature of melting point or lower preparatory crystallization preparatory crystallization process which is done (3) with, manufacturing method, of polyester which polyester which is acquired with the Process (3) under inert gas atmosphere, solid phase polymerization Process which heat treatment is done (4) with, polyester pellet which is acquired with Process (4) consists of treatment step (5) which contacts any of water, phosphorus content aqueous solution, organic solvent and phosphorus content organic solvent solution with temperature of melting point or lower and makes feature or, Above-mentioned Process (1) and Process (2) (1) and passing by Process (2), objective of this invention is achieved with manufacturing method of polyester which polyester pellet which can consists of treatment step which contacts any of water, phosphorus content aqueous solution, organic solvent and phosphorus content organic solvent solution and makes feature.

【0012】

In addition, above-mentioned polyester can use those which product which is acquired aromatic dicarboxylic acid or ester-forming derivative and diol or by esterification or transesterification of ester-forming derivative condensation polymerization are done as polyester resin.

【0013】

【Embodiment of the Invention】

As for polyester condensation catalyst which can be used with this invention, mainly aluminum and its compound, phosphorus type compound and according to need configuration it is done with at least 1 kind which is chosen from Sb, Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal compound which are used.

【0014】

Without limitation configuration is done condensation catalyst of this invention as the aluminum or aluminum compound which, other than metal aluminum, you can use aluminum compound of public knowledge.

As aluminum compound, concrete, aluminum formate, aluminum acetate, basic aluminum acetate, propanoic acid aluminum, oxalic acid aluminum, aluminum acrylate, aluminum laurate, aluminum stearate, aluminum benzoate, trichloroacetic acid aluminum, aluminum lactate, aluminum citrate, aluminum salicylate or other carbonate, aluminum chloride, aluminum hydroxide, hydroxide aluminum chloride, aluminum carbonate, aluminum phosphate, phosphonic acid aluminum or other inorganic acid salt.

ン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩。

【0015】

アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム n-プロポキシド、アルミニウム iso-プロポキシド、アルミニウム n-ブトキシド、アルミニウム t-ブトキシドなどアルミニウムアルコキシド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ iso-プロポキシドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。

【0016】

これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

【0017】

本発明のアルミニウムないしアルミニウム化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 0.001~0.05 モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005~0.02 モル%である。

使用量が 0.001 モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、使用量が 0.05 モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。

この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。

その結果、熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色が低減される。

【0018】

本発明のリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェ

【0015】

aluminum alkoxide, aluminum acetylacetonate, aluminum acetyl acetate, aluminum ethyl aceto acetate, aluminum ethyl aceto acetate di iso-propoxide or other aluminum chelate compound, trimethyl aluminum, triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and these partial hydrolysis product, aluminum oxide etc such as aluminum methoxide, aluminum ethoxide, aluminum n- propoxide, aluminum iso-propoxide, aluminum n- butoxide, aluminum t-butoxide you can list.

【0016】

carbonate, inorganic acid salt and chelate compound among these are desirable, furthermore the aluminum acetate, basic aluminum acetate, poly aluminum chloride and aluminum acetylacetonate especially are desirable even among these.

【0017】

As aluminum of this invention or amount used of aluminum compound, 0.001 - 0.05 mole % are desirable vis-a-vis dicarboxylic acid of polyester which is acquired and number of moles of all constituent unit unit of polybasic carboxylic acid or other carboxylic acid component, furthermore it is a preferably, 0.005~0.02mole %.

When amount used is under 0.001 mole %, when there are times when the catalytic activity is not shown in fully, amount used becomes 0.05 mole % or more, when occurrence of foreign matter which originates in decrease and aluminum of thermal stability and thermal oxidation stability and increase of coloration become problem it occurs.

this way addition quantity of aluminum component being little, polymerization catalyst of the this invention has feature which is large to point which shows the sufficient catalytic activity.

As a result, thermal stability and thermal oxidation stability are superior, foreign matter and the coloration which originate in aluminum are decreased.

【0018】

As phosphorus compound of this invention, especially limitation is not done. phosphoric acid and trimethyl phosphate, triethyl phosphate, phenyl phosphoric acid, triphenyl phosphate or other phosphate ester, phosphorous acid and trimethyl phosphite, triethyl phosphite, triphenyl

ニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

【0019】

本発明のより好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

これらのリン化合物を含有することでポリエステル熱安定性等の物性が改善する効果に加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が見られる。

これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

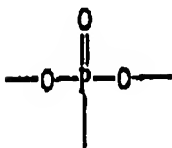
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0020】

本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(化 1)~(化 6)で表される構造を有する化合物のことを言う。

【0021】

【化 1】



【0022】

【化 2】

phosphite, tris (2 and 4 -di-t-butyl phenyl) phosphite, tetrakis (2 and 4 -di-t-butyl phenyl) you can list 4 and 4' -biphenylene di phosphite or other phosphite ester etc.

【0019】

phosphorus compound where this invention is more desirable is phosphorus compound of at least one kind which is chosen from group which consists of phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound.

When polymerizing polyester, you can see improved effect of catalytic activity by the fact that coexisting with aluminum compound of this invention, it uses these phosphorus compound in addition to effect which thermal stability or other property of polyester improves by the fact that these phosphorus compound are contained.

When phosphonic acid compound is used, improved effect of property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even among these.

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which you inscribed.

【0020】

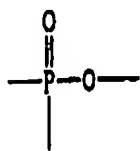
phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound as it is called in the this invention respective below-mentioned Formula (Chemical Formula 1) (Chemical formula 1) - is compound saw which possesses structure which is displayed with (Chemical Formula 6).

【0021】

[Chemical Formula 1]

【0022】

[Chemical Formula 2]

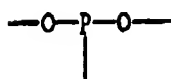


【0023】

【化 3】



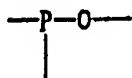
【0024】



【化 4】

【0025】

【化 5】



【0026】

【化 6】



【0027】

本発明のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。

本発明のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。

[0023]

[Chemical Formula 3]

[0024]

[Chemical Formula 4]

[0025]

[Chemical Formula 5]

[0026]

[Chemical Formula 6]

[0027]

As phosphonic acid compound of this invention, you can list for example dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, dimethyl phenylphosphonate, diethyl phenyl phosphonate, diphenyl phenylphosphonate, benzyl phosphonic acid dimethyl, benzyl phosphonic acid diethyl etc.

As phosphinic acid compound of this invention, you can list for example diphenylphosphine acid, diphenylphosphine acid methyl, diphenylphosphine phenyl oxide, phenyl phosphinic acid, phenyl phosphinic acid methyl, phenyl phosphinic acid phenyl etc.

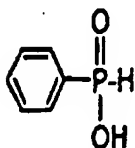
本発明のホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

【0028】

ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明のリン化合物としては、下記式(化 7)~(化 12)で表される化合物が好ましい。

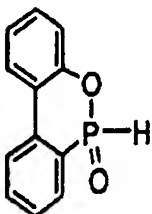
【0029】

【化 7】



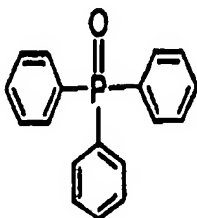
【0030】

【化 8】



【0031】

【化 9】



【0032】

【化 10】

As phosphine oxide compound of this invention, you can list for example diphenylphosphine oxide, methyl diphenylphosphine oxide, triphenyl phosphine oxide etc.

【0028】

In phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound, below-mentioned formula (Chemical Formula 7)- compound which is displayed with (Chemical Formula 1 2) is desirable as phosphorus compound of this invention.

【0029】

【Chemical Formula 7】

【0030】

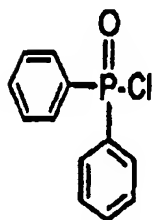
【Chemical Formula 8】

【0031】

【Chemical Formula 9】

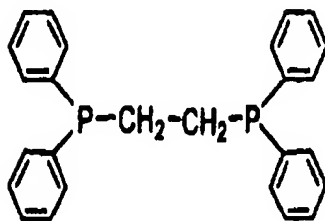
【0032】

【Chemical Formula 10】



【0033】

【化 11】



【0034】

【化 12】



【0035】

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0036】

また、本発明のリン化合物としては、下記一般式(化 13)~(化 15)で表される化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

【0037】

【化 13】



【0038】

【化 14】

[0033]

[Chemical Formula 11]

[0034]

[Chemical Formula 12]

[0035]

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which youinscribed.

[0036]

In addition, when below-mentioned General Formula (Chemical Formula 13) - compound which isdisplayed with (Chemical Formula 1 5) is used as phosphorus compound of this invention , improved effect of property improvement effect and catalytic activity especially is desirable largely.

[0037]

[Chemical Formula 13]

[0038]

[Chemical Formula 14]



【0039】

【化 15】



【0040】

(式(化 13)~(化 15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0041】

本発明のリン化合物としては、上記式(化 13)~(化 15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

【0042】

本発明のリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

【0043】

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物がとくに好まし

【0039】

【Chemical Formula 15】

【0040】

(Formula (Chemical Formula 13) - in (Chemical Formula 15), $R^{¹}$, $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. $R^{²}$, $R^{³}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. However, hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure .)

【0041】

As phosphorus compound of this invention, above Formula (Chemical Formula 13) - in (Chemical Formula 15), compound which is a group where $R^{¹}$, $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$ has aromatic ring structure especially is desirable.

【0042】

As phosphorus compound of this invention, you can list for example dimethyl methylphosphonate, diphenyl methylphosphonate, dimethyl phenylphosphonate, diethyl phenyl phosphonate, diphenyl phenylphosphonate, benzyl phosphonic acid dimethyl, benzyl phosphonic acid diethyl, diphenylphosphine acid, diphenylphosphine acid methyl, diphenylphosphine phenyl oxide, phenyl phosphinic acid, phenyl phosphinic acid methyl, phenyl phosphinic acid phenyl, diphenylphosphine oxide, methyl diphenylphosphine oxide, triphenyl phosphine oxide etc.

Among these, dimethyl phenylphosphonate, benzyl phosphonic acid diethyl especially is desirable.

【0043】

With this invention, metal salt compound of phosphorus especially is desirable even in phosphorus compound which

い。

リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると本発明の課題であるポリエステル物の物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

【0044】

また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

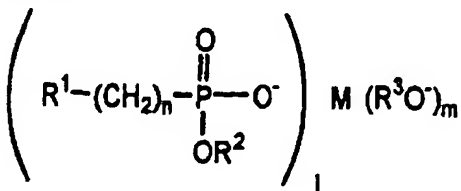
これらのうち、Li、Na、Mg がとくに好ましい。

【0045】

本発明のリンの金属塩化合物としては、下記一般式(化 16)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

【0046】

【化 16】



【0047】

(式(化 16)中、 R^1 は水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 4 以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

description above is done as phosphorus compound .

If metal salt compound of phosphorus is metal salt of phosphorus compound , especially limitation is not done. When metal salt of phosphonic acid compound is used, property improvement effect of polyester which is a problem of this invention and improved effect of catalytic activity are desirable largely.

As metal salt of phosphorus compound , mono metal salt , di metal salt , tri metal salt etc is included.

【0044】

In addition, when metal portion of metal salt , uses those which are selected from Li , Na, K, Be, Mg , Sr, Ba, Mn , Ni , Cu , Zn , improved effect of catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which was inscribed.

Among these, Li , Na, Mg especially is desirable.

【0045】

As metal salt compound of phosphorus of this invention , when at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 16) is used improved effect of property improvement effect and catalytic activity is desirable largely.

【0046】

[Chemical Formula 16]

【0047】

(In type (Chemical Formula 16) , $\text{R}^{¹}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen , carbon number 1~50. $\text{R}^{²}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50. $\text{R}^{³}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen , carbon number 1~50. As for l as for integer , m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed, $l+m$ is 4 or less . M displays metal cation of $(l+m)$ value. n displays integer of 1 or more . hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the

い。)

[0048]

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

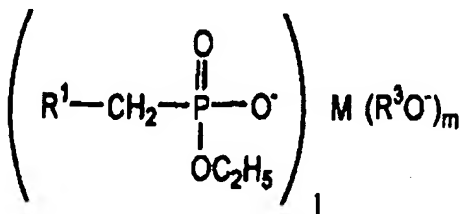
$R^3\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

[0049]

上記一般式(化 16)で表される化合物の中でも、下記一般式(化 17)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0050]

[化 17]



[0051]

(式(化 17)中、 R^1 は水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 4 以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0052]

naphthyl or other aromatic ring structure .)

[0048]

As above-mentioned $R^{¹}$, you can list for example phenyl , 1- naphthyl , 2- naphthyl , 9-anthryl , 4-biphenyl , 2- biphenyl etc.

aliphatic group , phenyl group , naphthyl group , of for example hydrogen , methyl group , ethyl group , propyl group , isopropyl group , n- butyl group , s-butyl group , t-butyl group , long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group , $-\text{CH}^{₂}\text{CH}^{₂}\text{OH}$ as above-mentioned $R^{²}$.

You can list for example hydroxide ion , alcoholate ion , acetate ion and acetylacetone ion etc as $R^{³}\text{O}^{⁻}$.

[0049]

at least one kind which is selected from compound which is displayed with thebelow-mentioned General Formula (Chemical Formula 1 7) is used even in compound which is displayedwith above-mentioned General Formula (Chemical Formula 1 6) it is desirable .

[0050]

[Chemical Formula 17]

[0051]

(In type (Chemical Formula 1 7) , $R^{¹}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 whichincludes hydrocarbon group , hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen , carbon number 1~50. $R^{³}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen , carbon number 1~50. As for l as for integer , m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed, $l+m$ is 4 or less . M displays metal cation of $(l+m)$ value. hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure .)

[0052]

上記の R¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

R³O⁻としては例えば、水酸化物イオン、アルコールイオン、アセトイオンやアセチルアセトイオンなどが挙げられる。

[0053]

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0054]

上記式(化 17)の中でも、M が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li、Na、Mg がとくに好ましい。

[0055]

本発明のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジル

As above-mentioned R¹, you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

You can list for example hydroxide ion, alcoholate ion, acetate ion and acetylacetone ion etc as R³O⁻.

[0053]

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which you inscribed.

[0054]

When M, uses those which are selected from Li, Na, K, Be, Mg, Sr, Ba, Mn, Ni, Cu, Zn, the improved effect of catalytic activity is desirable largely even in above Formula (Chemical Formula 17).

Among these, Li, Na, Mg especially is desirable.

[0055]

As metal salt compound of phosphorus of this invention, lithium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], potassium [(2-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(2-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], lithium [benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], beryllium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], strontium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], manganese bis [benzyl phosphonic acid ethyl], benzyl phosphonic acid sodium, magnesium bis [benzyl phosphonic acid], sodium [(9-anthryl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(9-anthryl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [4-hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [4-hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [4-chloro benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [4-chloro benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [4-amino benzyl phosphonic acid methyl], magnesium bis [4-amino benzyl phosphonic acid methyl], phenyl phosphonic acid sodium, magnesium bis [phenyl phosphonic acid ethyl], you can list zinc bis [phenyl phosphonic acid ethyl] etc.

Among these, lithium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], sodium [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], magnesium bis [(1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl], lithium [benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [benzyl

ホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

[0056]

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物として P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物がとくに好ましい。

これらのリン化合物を含有することでポリエステル物の物性改善効果がとくに高まることに加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明のアルミニウム化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が大きく見られる。

P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内に P-OH を少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。

これらのリン化合物の中でも、P-OH 結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0057]

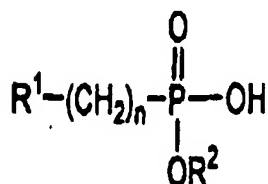
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0058]

本発明の P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(化 18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0059]

[化 18]



[0060]

phosphonic acid ethyl], magnesium bis [benzyl phosphonic acid ethyl], benzyl phosphonic acid sodium , magnesium bis [benzyl phosphonic acid] especially is desirable.

[0056]

With this invention , phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection especially is desirable even in phosphorus compound which the description above is done as phosphorus compound .

When polymerizing polyester , you can see improved effect of catalytic activity largely by fact that coexisting with aluminum compound of this invention , it uses these phosphorus compound in addition to property improvement effect of polyester especially increasing by fact that these phosphorus compound are contained.

phosphorus compound which if at least one it possesses P-OH connection is the phosphorus compound which at least one it possesses P-OH in intramolecular , especially limitation is not done.

When phosphonic acid compound which at least one it possesses P-OH connection is used , property improvement effect of polyester and improved effect of catalytic activity are desirable largely even in these phosphorus compound .

[0057]

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which you inscribed.

[0058]

When at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 18) as phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection of this invention , is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely.

[0059]

[Chemical Formula 18]

[0060]

(式(化18)中、 R^1 は水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0061]

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。

上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

[0062]

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0063]

本発明の P-OH 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。

これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

[0064]

本発明の好ましいリン化合物としては、化学式(化19)であらわされるリン化合物が挙げられる。

[0065]

(In type (Chemical Formula 18), $R^{¹}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of the hydrogen, carbon number 1~50. $R^{²}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50. n displays integer of 1 or more. hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure.)

[0061]

As above-mentioned $R^{¹}$, you can list for example phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 9-anthryl, 4-biphenyl, 2-biphenyl etc.

aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of for example hydrogen, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, n -butyl group, s -butyl group, t -butyl group, long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group, $-CH^{₂}CH^{₂}OH$ as above-mentioned $R^{²}$.

[0062]

When compound which possesses aromatic ring structure is used improved effect of the property improvement effect and catalytic activity is desirable largely even in phosphorus compound which you inscribed.

[0063]

You can list (1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl, (1-naphthyl) methylphosphonic acid, (2-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid, (9-anthryl) methylphosphonic acid ethyl, 4-hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl, 2-methylbenzyl phosphonic acid ethyl, 4-chloro benzyl phosphonic acid phenyl, 4-amino benzyl phosphonic acid methyl, 4-methoxy benzyl phosphonic acid ethyl etc as phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection of this invention.

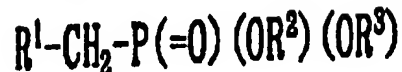
Among these, (1-naphthyl) methylphosphonic acid ethyl, benzyl phosphonic acid ethyl especially is desirable.

[0064]

You can list phosphorus compound which is displayed with Chemical Formula (Chemical Formula 19) as the phosphorus compound where this invention is desirable.

[0065]

【化 19】



【0066】

(式(化 19)中、 R^1 は炭素数 1~49 の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数 1~49 の炭化水素基を表し、 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでもよい。)

【0067】

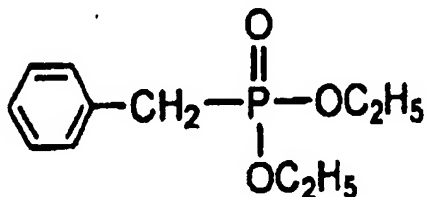
また、更に好ましくは、化学式(化 19)中の R^1, R^2, R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

【0068】

これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

【0069】

【化 20】



BPADP

【0070】

【化 21】

[Chemical Formula 19]

[0066]

(In type (Chemical Formula 19), $R^{¹}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~49 which includes hydrocarbon group, or hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group of carbon number 1~49, $R^{²}, R^{³}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. hydrocarbon group may include alicyclic structure and branched structure and aromatic ring structure.)

[0067]

In addition, furthermore it is a compound to which at least one of $R^{¹}, R^{²}, R^{³}$ in preferably, Chemical Formula (Chemical Formula 19) includes aromatic ring structure.

[0068]

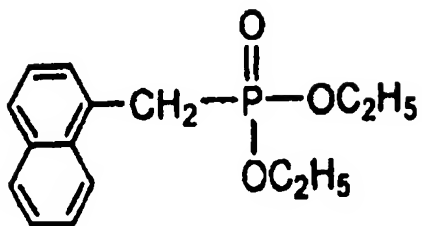
embodiment of these phosphorus compound is shown below.

[0069]

[Chemical Formula 20]

[0070]

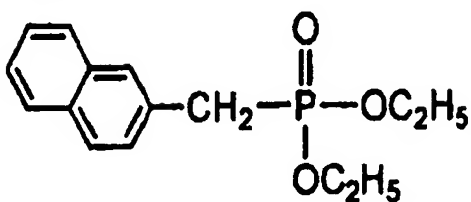
[Chemical Formula 21]



NMPA

【0071】

【化 22】



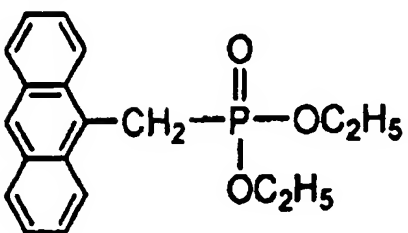
【0071】

【Chemical Formula 22】

2-NMPA

【0072】

【化 23】



【0072】

【Chemical Formula 23】

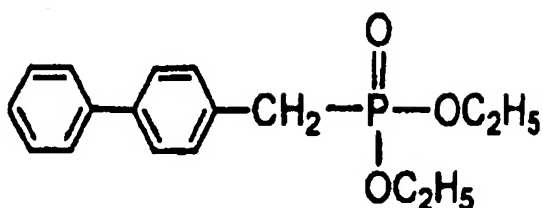
AMPA

【0073】

【化 24】

【0073】

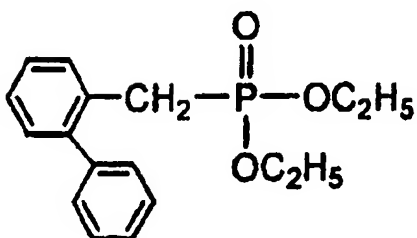
【Chemical Formula 24】



4PBPADE

[0074]

【化 25】



2PBPADE

[0075]

また、本発明のリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいいため効果が大きく好ましい。

[0076]

本発明のリン化合物は、フェノール部を同一分子内に有するリン化合物であることが好ましい。

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を含有することでポリエステル物の物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることで触媒活性を高める効果がより大きく、従ってポリエステルの生産性に優れる。

[0077]

フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物で

[0074]

[Chemical Formula 25]

[0075]

In addition, as for phosphorus compound of this invention, those where molecular weight is large damage to be removed when polymerizing difficult and effect is desirable largely.

[0076]

phosphorus compound of this invention is phosphorus compound which possesses phenol section inside same molecule, it is desirable.

Effect which raises catalytic activity by fact that phosphorus compound which when polymerizing polyester possesses phenol section inside the same molecule in addition to property improvement effect of polyester increasing by fact that phosphorus compound which possesses phenol section inside same molecule is contained, is used to be larger, therefore it is superior in productivity of polyester.

[0077]

If it is a phosphorus compound which possesses phenol structure as phosphorus compound which possesses phenol

あれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いるとポリエステル物の物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

【0078】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(化 26)~(化 28)で表される化合物が好ましい。

【0079】

【化 26】



【0080】

【化 27】



【0081】

【化 28】



【0082】

(式(化 26)~(化 28)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^4, R^5, R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基また

section inside same molecule, especially limitation is not done. When compound of one, two or more kinds which is chosen is used from group which possesses phenol section inside same molecule, consists of the phosphonic acid compound, phosphinic acid compound, phosphine oxide compound, phosphinic acid compound, phosphinous acid compound, phosphine compound property improvement effect of polyester and improved effect of catalytic activity are desirable largely.

When phosphonic acid compound which possesses phenol section of one, two or more kinds inside same molecule is used property improvement effect of polyester and improved effect of the catalytic activity especially are desirable largely even among these.

【0078】

Below-mentioned General Formula (Chemical Formula 26) - compound which is displayed with the (Chemical Formula 28) is desirable as phosphorus compound which possesses phenol section of the this invention inside same molecule.

【0079】

[Chemical Formula 26]

【0080】

[Chemical Formula 27]

【0081】

[Chemical Formula 28]

【0082】

(Formula (Chemical Formula 26) - in (Chemical Formula 28), $R^{¹}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group or other substituent and phenol section of carbon number 1~50 which includes phenol section. $R^{⁴}$, $R^{⁵}$, $R^{⁶}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or halogen group or alkoxy group or amino group or other substituent of hydrogen, carbon number 1~50

はアルコキシル基などの置換基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。R²とR⁴の末端どうしは結合していてもよい。)

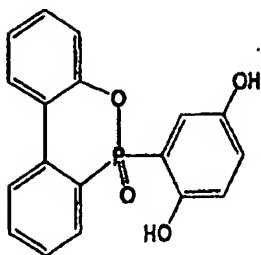
【0083】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(化 29)~(化 32)で表される化合物などが挙げられる。

これらのうちで、下記式(化 31)で表される化合物および p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

【0084】

【化 29】



【0085】

【化 30】

in respective independence. R², R³ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group or other substituent of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. However, hydrocarbon group may include branched structure and cyclohexyl or other alicyclic structure and phenyl and naphthyl or other aromatic ring structure. It is possible to connect end of R² and R⁴.)

【0083】

You can list for example p- hydroxyphenyl phosphonic acid , p- hydroxyphenyl phosphonic acid dimethyl , p- hydroxyphenyl phosphonic acid diethyl , p- hydroxyphenyl phosphonic acid biphenyl , bis (p- hydroxyphenyl) phosphinic acid , bis (p- hydroxyphenyl) phosphinic acid methyl , bis (p- hydroxyphenyl) phosphinic acid phenyl , p- hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid , p- hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid methyl , p- hydroxyphenyl phenyl phosphinic acid phenyl , p- hydroxyphenyl phosphinic acid , p- hydroxyphenyl phosphinic acid methyl , p- hydroxyphenyl phosphinic acid phenyl , bis (p- hydroxyphenyl) phosphine oxide , tris (p- hydroxyphenyl) phosphine oxide , bis (p- hydroxyphenyl) methyl phosphine oxide , and below-mentioned formula (Chemical Formula 2 9) - compound etc which is displayed with (Chemical Formula 3 2) as phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside same molecule .

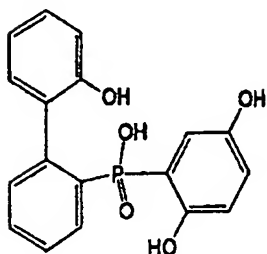
Among these, compound and p- hydroxyphenyl phosphonic acid dimethyl which are displayed with the below-mentioned type (Chemical Formula 3 1) especially are desirable.

【0084】

[Chemical Formula 29]

【0085】

[Chemical Formula 30]

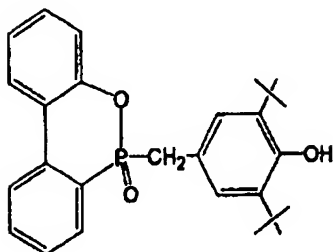


【0086】

【化 31】

[0086]

[Chemical Formula 31]

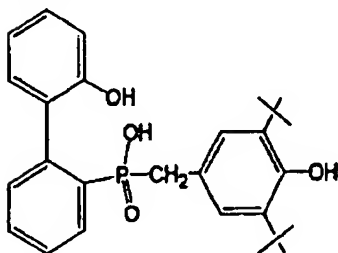


【0087】

【化 32】

[0087]

[Chemical Formula 32]



【0088】

上記の式(化 31)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

【0089】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化 33)で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

【0090】

【化 33】

【0088】

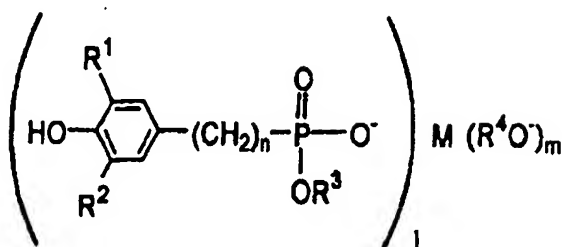
There is a SANKO-220 (Sanko KK make) as compound which is shown with the above-mentioned type (Chemical Formula 31), it is a usable.

【0089】

at least one kind which is selected from metal salt compound of specific phosphorus which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 33) especially is desirable even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside same molecule.

【0090】

[Chemical Formula 33]



【0091】

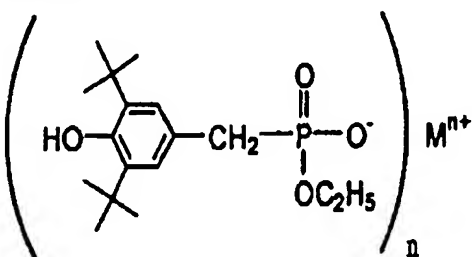
((式(化 33)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基またはカルボニルを含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 R^4O としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。 l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $l+m$ は 4 以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。))

【0092】

これらの中でも、下記一般式(化 34)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0093】

【化 34】



【0094】

(式(化 34)中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は 1, 2, 3 または 4 を表す。)

【0095】

【0091】

(In type (Chemical Formula 3 3), $\text{R}^{¹}$, $\text{R}^{²}$ displays hydrocarbon group of hydrogen , carbon number 1~30 in the respective independence. $\text{R}^{³}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50. $\text{R}^{⁴}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group or carbonyl of hydrogen , carbon number 1~50. You can list for example hydroxide ion , alcoholate ion , acetate ion and acetylacetone ion etc as $\text{R}^{⁴}\text{O}^{⁻}$. As for l as for integer , m of 1 or more integer of 0 or 1 or more is displayed, $l+m$ is 4 or less . M displays metal cation of $(l+m)$ value. n displays integer of 1 or more . hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure .)

【0092】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with the below-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 4) is desirable even among these.

【0093】

【Chemical Formula 34】

【0094】

(In type (Chemical Formula 3 4), $\text{M}^{ⁿ⁺}$ displays metal cation of n -valence . n displays 1, 2 and 3 or 4 .)

【0095】

上記式(化 33)または(化 34)の中でも、M が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

これらのうち、Li、Na、Mg がとくに好ましい。

[0096]

本発明の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

これらの中で、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

[0097]

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化 35)で表される P-OH 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

[0098]

[化 35]

above Formula (Chemical Formula 3 3) or, when M, uses those which are selected from Li , Na, K, Be, Mg , Sr, Ba, Mn , Ni , Cu , Zn , improved effect of catalytic activity is desirable largely even in (Chemical Formula 3 4).

Among these, Li , Na, Mg especially is desirable.

[0096]

As metal salt compound of specific phosphorus of this invention , lithium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], the sodium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid], potassium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid], the beryllium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl], strontium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], barium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid phenyl], manganese bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], nickel bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], the copper bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], you can list zinc bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl] etc.

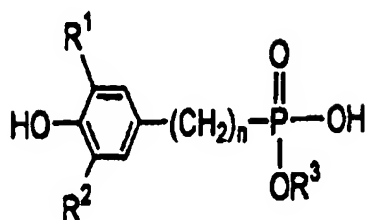
Among these, lithium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], sodium [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl], magnesium bis [3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl] especially is desirable.

[0097]

at least one kind which is selected from specific phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection which is displayed with the below-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 5) especially is desirable even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside same molecule .

[0098]

[Chemical Formula 35]



【0099】

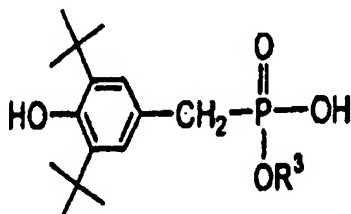
((式(化 35)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。 n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。))

【0100】

これらの中でも、下記一般式(化 36)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

【0101】

【化 36】



【0102】

(式(化 36)中、 R^3 は、水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

【0103】

上記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基

【0099】

(In type (Chemical Formula 3 5), $R^{¹}$, $R^{²}$ displays hydrocarbon group of hydrogen , carbon number 1~30 in the respective independence. $R^{³}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50. n displays integer of 1 or more . hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure .)

【0100】

at least one kind which is selected from compound which is displayed with the below-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 6) is desirable even among these.

【0101】

【Chemical Formula 36】

【0102】

(In type (Chemical Formula 3 6), $R^{³}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50. hydrocarbon group may include [shikirohekishiru] or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure .)

【0103】

aliphatic group , phenyl group , naphthyl group , of for example hydrogen , methyl group , ethyl group , propyl group , isopropyl group , n - butyl group , s -butyl group , t -butyl group , long chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl

などが挙げられる。

[0104]

本発明の P-OH 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。

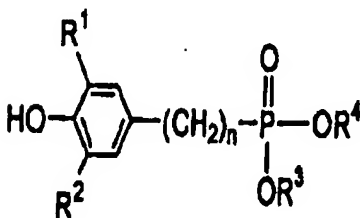
これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

[0105]

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化 37)で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物が好ましい。

[0106]

[化 37]



[0107]

(上記式(化 37)中、R¹、R² はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~30 の炭化水素基を表す。R³、R⁴ はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0108]

上記一般式(化 37)の中でも、下記一般式(化 38)で表される化合物から選択される少なくとも一

group, -CH₂CH₂OH as above-mentioned R³.

[0104]

You can list 3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid isopropyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid phenyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid octadecyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid etc as specific phosphorus compound which at least one it possesses P-OH connection of this invention .

Among these, 3 and 5 -di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid ethyl , 3, 5-di-t-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid methyl especially are desirable.

[0105]

phosphorus compound of at least one kind which is chosen from specific phosphorus compound which is displayed with below-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 7) is desirable even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside the same molecule .

[0106]

[Chemical Formula 37]

[0107]

(In above Formula (Chemical Formula 3 7), R¹, R² displays hydrocarbon group of hydrogen , carbon number 1~30 in the respective independence. R³, R⁴ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group , hydroxy group or alkoxy group of hydrogen , carbon number 1~50 in respective independence. n displays integer of 1 or more . hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure .)

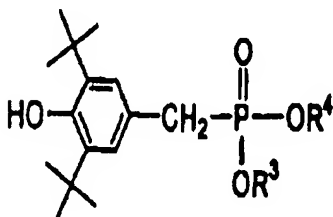
[0108]

When at least one kind which is selected from compound which is displayed with below-mentioned General Formula

種を用いるとポリエステル物の物性改善効果や触媒活性の向上効果が高く好ましい。

【0109】

【化 38】



【0110】

(上記式(化 38)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1~50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数 1~50 の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

【0111】

上記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

【0112】

本発明の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

【0113】

本発明のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、本発明でとくに望ましい化合物は、化学式(化 39)、(化 40)で表される化合

(Chemical Formula 3 8) is used property improvement effect of polyester and improved effect of catalytic activity are desirable highly even in the above-mentioned General Formula (Chemical Formula 3 7).

【0109】

[Chemical Formula 38]

【0110】

(In above Formula (Chemical Formula 3 8), $R^{3/4}$ displays hydrocarbon group of carbon number 1~50 which includes hydrocarbon group, hydroxy group or alkoxy group of hydrogen, carbon number 1~50 in respective independence. hydrocarbon group may include cyclohexyl or other alicyclic structure and branched structure and phenyl and the naphthyl or other aromatic ring structure .)

【0111】

aliphatic group, phenyl group, naphthyl group, of aliphatic group, octadecyl or other long chain of for example hydrogen, methyl group, butyl group or other short chain you can list phenyl group which is substituted and group etc which is displayed with naphthyl group or other aromatic group, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ as the above-mentioned $R^{3/4}$.

【0112】

As specific phosphorus compound of this invention, you can list 3 and 5 -di-tert-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid diisopropyl, 3, 5-di-tert-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid di-n-butyl, 3, 5-di-tert-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid dioctadecyl, 3, 5-di-tert-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid biphenyl etc.

Among these, 3 and 5 -di-tert-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid dioctadecyl, 3, 5-di-tert-butyl -4- hydroxy benzyl phosphonic acid biphenyl especially are desirable.

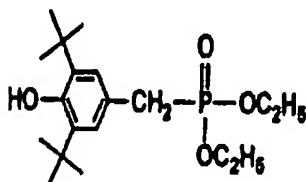
【0113】

Even in phosphorus compound which possesses phenol section of this invention inside same molecule, especially desirable compound Chemical Formula (Chemical Formula 3

物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

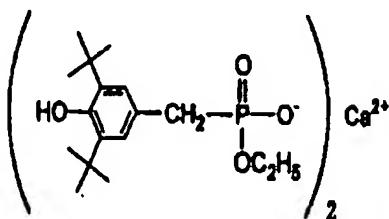
[0114]

[化 39]



[0115]

[化 40]



[0116]

上記の化学式(化 39)にて示される化合物としては、Irganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また化学式(化 40)にて示される化合物としては Irganox1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

[0117]

リン化合物は、ポリエステル熱安定剤としては知られていたが、これらの化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合を大きく促進することはこれまで知られていなかった。

実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルの熔融重合する際に、本発明のリン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

[0118]

本発明の方法に従ってポリエステルの製造する際のリン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して 0.0001~0.1 モル%が好ま

9), is the phosphorus compound of at least one kind which is chosen from compound which is displayed with (Chemical Formula 40) with this invention.

[0114]

[Chemical Formula 39]

[0115]

[Chemical Formula 40]

[0116]

Irganox1222 (Ciba * special T. chemicals supplied) is marketed as compound which is shown with the above-mentioned Chemical Formula (Chemical Formula 39), Irganox1425 (Ciba * special T. chemicals supplied) is marketed as compound which in addition is shown with Chemical Formula (Chemical Formula 40), it is a usable.

[0117]

phosphorus compound was known as heat stabilizer of polyester, but using these compound combining with conventional metal-containing polyester polymerization catalyst, it was not known so far that it promotes the melt polymerization largely.

When actually, melt polymerization doing polyester with antimony compound, titanium compound, tin compound or germanium compound which is a representative catalyst of polyester polymerization as polymerization catalyst, adding phosphorus compound of the this invention, polymerization being promoted substantially to useful level is not recognized.

[0118]

Following to method of this invention, when producing polyester, 0.0001-0.1 mole % are desirable vis-a-vis number of moles of all constituent unit unit of the polycarboxylic acid component of polyester which is acquired as amount used of

しく、0.005~0.05 モル%であることがさらに好ましい。

[0119]

本発明のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。

リン化合物の添加量が 0.0001 モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、また 0.1 モル%を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、アルミニウムの使用量等により変化する。

[0120]

本発明で利用できる第 2 金属元素には、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、スズ、コバルト、マンガン、亜鉛、ニオブ、タンタル、タングステン、インジウム、ジルコニウム、ハフニウム、珪素、鉄、ニッケル、ガリウムおよびそれらの化合物などがある。

好ましくは、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、マグネシウム、コバルト化合物である。

[0121]

これらの成分の添加が前述のようなポリエステルの特性、加工性、色調など製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

ただし、アンチモン化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するアンチモン原子の残存量として 150ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 100ppm 以下で、さらに好ましくは 50ppm 以下である。

アンチモン原子の残存量が 150ppm より多くなると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルの黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

添加可能なアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリオキサイドなどが挙げられ、特に三酸化アンチモンが好ましい。

[0122]

ゲルマニウム化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するゲルマニウム原子の残

phosphorus compound, they are 0.005 - 0.05 mole %, furthermore are desirable.

[0119]

addition quantity by jointly using phosphorus compound of this invention, as aluminum in the polyester polymerization catalyst being trace, catalyst which shows sufficient catalytic effect is acquired.

When addition quantity of phosphorus compound is under 0.0001 mole %, there are times when addition effect is not shown, in addition exceeding 0.1 mole %, when it adds, conversely decreases there are times when catalytic activity as the polyester polymerization catalyst, tendency of decrease changes with amount used etc of the aluminum.

[0120]

lithium, sodium, magnesium, calcium, antimony, germanium, titanium, tin, cobalt, manganese, zinc, niobium, tantalum, tungsten, indium, zirconium, hafnium, silicon, there is a iron, nickel, gallium and those compound etc in 2nd metal element which can be used with this invention.

It is preferably, antimony, germanium, titanium, magnesium, cobalt compound.

[0121]

Coexisting in in product inside range of addition quantity which such as characteristic, fabricability, color of polyester addition of these component aforementioned way does not cause problem to use, it is desirable productivity being effective to occasion where it improves with shortening condensation polymerization time.

However, antimony compound, polymerizing, 150 ppm or less as residual amount of the antimony atom which remains in polyester which is acquired, it is desirable.

With more preferably 100ppm or less, furthermore it is a preferably 50ppm or less.

When it becomes [antimony] atomic atom existence residual amount 50ppm many, metal antimony coming out happens, in order to prevent foreign matter from occurring, it is not desirable.

As addition possible antimony compound, you can list antimony trioxide, antimony pentoxide, antimony acetate, [antimony glyoxyside] etc, especially antimony trioxide is desirable.

[0122]

germanium compound, polymerizing, 30 ppm or less as residual amount of germanium atom which remains in

存量として 30ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 20ppm 以下であり、さらに好ましくは 10ppm 以下である。

ゲルマニウム原子の残存量として 30ppm より多くなるとコスト的に不利になるため好ましくない。

また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、特に二酸化ゲルマニウムが好ましい。

[0123]

チタン化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するチタン原子の残存量として 5ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 3ppm 以下である。

チタン原子の残存量として 5ppm を超えると重合活性は十分発揮するが、耐熱性および色調の面で問題が生じるため好ましくない。

また、チタン化合物としては、テトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネートなどが挙げられ、特にテトラブチルチタネートが好ましい。

[0124]

マグネシウム化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するマグネシウム原子の残存量として 30 ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 20ppm 以下である。

マグネシウム原子の残存量として 30 ppm を超えると重合活性は十分発揮するが、異物の問題が発生し好ましくない。

[0125]

コバルト化合物は、重合して得られるポリエステル中に残存するコバルト原子の残存量として 10ppm 以下になることが好ましい。

より好ましくは 5ppm 以下であり、さらに好ましくは 3ppm 以下である。

10ppm を超えると触媒活性は向上するが、得られたポリエステルの耐熱性が低下するため好ましくない。

[0126]

polyester which is acquired, it is desirable .

With more preferably 20ppm or less , furthermore it is a preferably 10ppm or less .

When it becomes more than 30 ppm , as residual amount of germanium atom because in cost it becomes disadvantageous, it is not desirable.

In addition, you can list germanium dioxide , germanium tetrachloride etc as germanium compound , especially germanium dioxide is desirable.

[0123]

titanium compound , polymerizing, 5 ppm or less as residual amount of titanium atom which remains in polyester which is acquired, it is desirable .

It is a more preferably 3ppm or less .

When it exceeds 5 ppm , as residual amount of titanium atom fully you show polymerization activity , but because problem occurs in aspect of heat resistance and color , it is not desirable.

In addition, you can list tetra -n- propyl titanate , tetraisopropyl titanate , tetra -n- butyl titanate , tetra isobutyl titanate , tetra -t- butyl titanate , tetra cyclohexyl titanate , tetra phenyl titanate , tetra benzyl titanate etc as titanium compound , especially tetrabutyl titanate is desirable.

[0124]

magnesium compound , polymerizing, 30 ppm or less as residual amount of magnesium atom which remains in polyester which is acquired, it is desirable .

It is a more preferably 20ppm or less .

When it exceeds 30 ppm , as residual amount of magnesium atom fully you show polymerization activity , but problem of foreign matter occurs and is not desirable.

[0125]

cobalt compound , polymerizing, 10 ppm or less as residual amount of cobalt atom which remains in polyester which is acquired, it is desirable .

With more preferably 5ppm or less , furthermore it is a preferably 3ppm or less .

When it exceeds 10 ppm , catalytic activity improves, but because heat resistance of polyester which is acquired decreases it is not desirable.

[0126]

本発明に言うポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から成るもの、または環状エステルから成るものをいう。

【0127】

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0128】

これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに 2,6-ナフタレンジカルボン酸が、得られるポリエステルの物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分とする。

【0129】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0130】

polyester saying to this invention, those which consist of one, two or more kinds which is chosen from polyhydric alcohol which includes one, two or more kinds and glycol which are chosen from polybasic carboxylic acid and these ester-forming derivative which include dicarboxylic acid. Or those which consist of hydroxycarboxylic acid and these ester-forming derivative. Or it means that it consists of cyclic ester.

【0127】

As dicarboxylic acid, saturated aliphatic dicarboxylic acid which is illustrated to oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, decanedicarboxylic acid, dodecane dicarboxylic acid, tetradecane dicarboxylic acid, hexadecane dicarboxylic acid, 1,3- cyclobutane dicarboxylic acid, 1,3- cyclopentane dicarboxylic acid, 1,2- cyclohexane dicarboxylic acid, 1,3- cyclohexane dicarboxylic acid, 1,4- cyclohexane dicarboxylic acid, 2,5 [norborunanjikarubon] acid, dimer acid etc or unsaturated aliphatic dicarboxylic acid which is illustrated to these ester-forming derivative, fumaric acid, maleic acid, itaconic acid etc or aromatic dicarboxylic acid which is illustrated to these ester-forming derivative, orthophthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, 5 [(alkali metal) sulfo isophthalic acid, diphenic acid, 1,3- naphthalenedicarboxylic acid, 1,4- naphthalenedicarboxylic acid, 1,5 [nafutarenjikarubon] acid, 2,6 [nafutarenjikarubon] acid, 2,7 [nafutarenjikarubon] acid, 4,4' [bifenirujikarubon] acid, 4,4' [bifenirusurujikarubon] acid, 4,4' [bifenirueeterujikarubon] acid, 1,2- bis (phenoxy) [etann] p, p' [jkarubon] acid, [pamoin] acid, anthracene dicarboxylic acid etc or you can list these ester-forming derivative.

【0128】

Inside terephthalic acid and naphthalenedicarboxylic acid of these dicarboxylic acid especially 2 and 6 [nafutarenjikarubon] acid, are desirable in property or other point of polyester which is acquired designate according to need other dicarboxylic acid as ingredient.

【0129】

As polybasic carboxylic acid other than these dicarboxylic acid, you can list ethane tricarboxylic acid, propane tricarboxylic acid, butane tetracarboxylic acid, pyromellitic acid, trimellitic acid, trimesic acid, 3,4,3',4' [bifenirutorakarubon] acid, and these ester-forming derivative etc.

【0130】

グリコールとしてはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノール A、ビスフェノール C、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

【0131】

これらのグリコールのうちエチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

【0132】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

【0133】

ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

【0134】

環状エステルとしては、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、β-メチル-β-プロピオラクトン、δ-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

【0135】

As glycol ethyleneglycol, 1, 2 [puopirengurikooru], 1 and 3 [puopirengurikooru], diethylene glycol, triethylene glycol, 1, 2 [buchirengurikooru], 1 and 3 [buchirengurikooru], 2 and 3 [buchirengurikooru], 1 and 4 -butylene glycol, 1, 5 [pentanjiooru], neopentyl glycol, 1, 6 [hekisanjioo] jp11, 1, 2- cyclohexanediol, 1, 3- cyclohexanediol, 1, 4- cyclohexanediol, 1, 2- cyclohexane dimethanol, 1, 3- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane diethanol, 1, 10 [dekamechirengurikooru], aliphatic glycol, hydroquinone, 4, 4' which is illustrated to 1 and 1 2 -dodecanediol, polyethylene glycol, poly trimethylene glycol, polytetramethylene glycol etc [jihidorokishibisufenooru], 1 and 4 -bis (be -hydroxy ethoxy) benzene, 1, 4- bis (be [hidorokishietokishifeniru]) sulfone, bis (p- hydroxyphenyl) ether, bis (p- hydroxyphenyl) sulfone, bis (p- hydroxyphenyl) methane, 1, 2 [bisu] (p- hydroxyphenyl) ethane, bisphenol A, bisphenol C, 2, 5 [nafutarenjiooru], You can list aromatic glycol which is illustrated to glycol, etc which the ethylene oxide adds to these glycol.

【0131】

Inside ethyleneglycol, 1, 3- propylene glycol, 1, 4- butylene glycol, 1, 4- cyclohexane dimethanol of these glycol is desirable.

【0132】

As polyhydric alcohol other than these glycol, you can list trimethylol methane, trimethylol ethane, trimethylolpropane, pentaerythritol, glycerol, hexanetriol etc.

【0133】

As hydroxycarboxylic acid, you can list lactic acid, citric acid, malic acid, tartaric acid, hydroxyacetic acid, 3- hydroxy butanoic acid, p- hydroxybenzoic acid, p- (2 -hydroxyethoxy) benzoic acid, 4- hydroxy cyclohexanecarboxylic acid, or these ester-forming derivative etc.

【0134】

As cyclic ester, the;ep -caprolactone, the;be -propiolactone, the;be -methyl - the;be -propiolactone, you can list the;de -valerolactone, glycolide, lactide etc.

【0135】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

[0136]

本発明で用いられるポリエステルは主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルが好ましい。

[0137]

主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。

[0138]

主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して 70 モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは 90 モル%以上含有するポリエステルである。

ここで言うアルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良い。

[0139]

本発明で用いられるナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

[0140]

本発明で用いられるアルキレングリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコー

As ester-forming derivative of polybasic carboxylic acid or hydroxycarboxylic acid, you can list these alkyl ester, acid chloride, acid anhydride etc.

[0136]

As for polyester which is used with this invention main acid component terephthalic acid or ester-forming derivative or naphthalenedicarboxylic acid or with ester-forming derivative, polyester where main glycol component is alkylene glycol is desirable.

[0137]

Main acid component terephthalic acid or ester-forming derivative or naphthalenedicarboxylic acid or polyester which is ester-forming derivative, terephthalic acid or ester-forming derivative and naphthalenedicarboxylic acid or total doing ester-forming derivative vis-a-vis total acid component, 70 mole % or more is polyester which is contained, it is desirable, more preferably 80mole % or more with polyester which is contained, furthermore preferably 90mole % or more it is a polyester which is contained.

[0138]

polyester where main glycol component is alkylene glycol total doing alkylene glycol vis-a-vis total glycol component, 70 mole % or more is polyester which is contained, it is undesirable, more preferably 80mole % or more with polyester which is contained, furthermore preferably 90mole % or more it is a polyester which is contained.

alkylene glycol referred to here is good including substituent and alicyclic structure in molecular chain.

[0139]

1 and 3 -naphthalenedicarboxylic acid, 1, 4-naphthalenedicarboxylic acid, 1, 5 [nafutarenjekarubon] acid, 2, 6 [nafutarenjekarubon] acid, 2, 7 [nafutarenjekarubon] acid, or these ester-forming derivative is desirable naphthalenedicarboxylic acid which is used with this invention or as ester-forming derivative.

[0140]

ethyleneglycol, 1, 2 [puropirengurikooru], 1 and 3 [puropirengurikooru], 1 and 2 [buchirengurikooru], 1 and 3 [buchirengurikooru], 2 and 3 [buchirengurikooru], 1 and 4-butylene glycol, 1, 5 [pentanjiooru], neopentyl glycol, 1, 6 [hekisanjioo] jp11, 1, 2- cyclohexanediol, 1, 3- cyclohexanediol, 1, 4- cyclohexanediol, 1, 2- cyclohexane

ル、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール等があげられる。

これらは同時に2種以上を使用しても良い。

[0141]

本発明のポリエステルとしてはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、これらのうちポリエチレンテレフタレートおよびこの共重合体が特に好ましい。

[0142]

本発明の方法に従ってポリエステル重合をした後に、このポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

[0143]

本発明のポリエステル中には、有機系、無機系、及び有機金属系のトナー、ならびに蛍光増白剤などを含むことができ、これらを一種もしくは二種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。

また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含まれていてもよい。

酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系等の酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤が使用可能である。

これらの添加剤は、ポリエステルの重合時もしくは重合後、あるいはポリエステルの成形時の任意の段階で添加することが可能であり、どの段階が好適かは化合物の特性やポリエステルの成形体の要求性能に応じてそれぞれ異なる。

[0144]

dimethanol, 1, 3- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane dimethanol, 1, 4- cyclohexane diethanol, 1, 10 [dekamechirengurikooru], you can list 1 and 1 2 -dodecanediol etc as alkylene glycol which is used with this invention .

These are good using 2 kinds or more simultaneously.

[0141]

polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene terephthalate, poly (1 and 4 -cyclohexane dimethylene terephthalate), polyethylene naphthalate, polybutylene naphthalate, polypropylene naphthalate and these copolymer are desirable as polyester of this invention, polyethylene terephthalate and this copolymer among these especially are desirable.

[0142]

Following to method of this invention, after doing polyester polymerization, it removes catalyst from this polyester, or or inactivation it does catalyst with phosphorus type compound or other addition, furthermore it raises thermal stability of polyester, with, it is possible.

[0143]

toner, and fluorescent whitener etc of organic type, inorganic type, and organometal type are included in polyester of this invention, it is possible, furthermore it holds down yellowish or other coloration of polyester to level which is superior one, two kinds or more it contains these with, it is possible.

In addition polymer and antistatic agent, foam inhibitor, dyeing behavior modifier, dye, pigment, whitener, fluorescent whitener, stabilizer, antioxidant, other additive of other option maybe contained.

As antioxidant, aromatic amine type, phenol type or other antioxidant being usable, phosphoric acid and phosphate ester-based or other phosphorus type, sulfurous, amine type or other stabilizer are usable as stabilizer.

These additive, when polymerizing polyester or it adds with after polymerizing, or step of option when forming of polyester being possible, which step ideal differ respectively according to characteristic of compound and required performance of polyester molded article.

[0144]

本発明の液相重縮合工程(1)は、従来公知の液相重縮合工程である。

すなわち、PET の場合は、テレフタル酸とエチレングリコールおよび必要に応じて他の共重合成分を直接反応させて水を留出しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよび必要に応じて他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留出しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

【0145】

本発明の重縮合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。

例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前及び反応途中の任意の段階もしくは重縮合反応の開始直前あるいは反応途中に反応系へ添加することができる。

特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

本発明の重縮合触媒の添加方法は、粉末状ないしはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。

また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、例えば本発明のリン化合物とを予め混合した混合物として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

またアルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、例えばリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。

また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

【0146】

上記の重縮合工程(1)は、バッチ方式、半連続方式、連続方式何れかの方法でもよく。

得られたポリエステルレジン、工程(2)で粒状(ペレット)化される。

【0147】

本発明の工程(2)で得られるポリエステルペレットの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状などの何れでもよく、その平均粒子径

liquid phase condensation polymerization Process (1) of this invention is liquid phase polymerization step of prior public knowledge .

In case of namely, PET , terephthalic acid and ethyleneglycol and according to need other copolymer component reacting directly, you distill water and esterification after doing, reacting, you are produced direct esterification , or dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and according to need other copolymer component which do condensation polymerization under vacuum by transesterification method which distills methyl alcohol and does condensation polymerization after ester exchange and under the vacuum .

【0145】

It can add condensation catalyst of this invention , to reaction system with step of the option of polymerization reaction .

It can add to reaction system in step of option which is before and reaction middle starting for example esterification reaction or transesterification or immediately before or reaction middle starting condensation polymerization .

Especially, aluminum or compound adds immediately before starting condensation polymerization is desirable.

addition method of condensation catalyst of this invention powder or is good even with addition in neat condition and, it is good even with slurry of the ethyleneglycol or other solvent , or addition with solution state especially is not limited.

In addition, it is possible to add as aluminum metal or compound and the blend which mixes phosphorus compound of other component , for example this invention beforehand and, it is possible to add these separately.

In addition it is possible to same addition time to add aluminum metal or the compound and other component , for example phosphorus compound to polymerization system , to add respective component to separate addition time is possible.

In addition, total amount of catalyst at one time adding and dividing into multiple times , it is possible to add.

【0146】

As for above-mentioned condensation polymerization Process (1), with batch system , semicontinuous system , continuous method no method good.

polyester resin which it acquires to particulate (pellet) is converted with the Process (2).

【0147】

shape of polyester pellet which is acquired with Process (2) of the this invention , cylinder type, is good rectangular type , spherical shape or flat platelet or other whichever, average

は、通常 1.5~5mm、好ましくは 1.6~4.5mm、さらに好ましくは 1.8~4.0mm の範囲である。

例えば、シリンダー型の場合は、長さ 1.5~4.0mm 程度であるのが実用的である。

球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の 1.1~2.0 倍、最小粒子径が平均粒子径の 0.7 倍以上であるのが実用的である。

また、ペレットの重量は 10~40mg/粒の範囲が実用的である。

【0148】

上記の工程(2)で得られるポリエステルペレットの IV は 0.3~0.9 dl/g であることが好ましく、より好ましくは 0.4~0.85 dl/g、さらに好ましくは 0.5~0.65 dl/g である。

0.3 dl/g 未満では、例えば繊維、シート、フィルムなどの成形品の力学特性が不足し好ましくない態様である。

0.9 dl/g を超えると熔融重縮合の生産性が極端に悪化したり、AA 含有量が急増したりするので、好ましくない。

【0149】

次いで、本発明のポリエステルペレットは予備結晶化工程(3)を経て固相重合工程(4)へ輸送される。

本発明の予備結晶化工程での結晶化は、不活性ガス下または減圧下あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、ガラス転移点(Tg)以上でかつ融点以下の温度、具体的には PET の場合は、100~210 deg C の温度で 1~5 時間加熱して行われる。

【0150】

本発明の固相重合工程(4)での固相重合は不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下、融点以下の温度、具体的には PET の場合は 190~235 deg C の温度範囲で 1~30 時間行われる。

【0151】

本発明に用いられるポリエステル、特に、繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの固相重合後の固有粘度(IV)は 0.55~1.5 dl/g、好ましくは 0.58~1.30 dl/g、さらに好ましくは 0.6~1.00dl/g の範囲である。

IV が 0.55 dl/g 未満では、得られた成形体などの機械的特性が悪い。

particle diameter usually 1.5 - 5 mm , preferably 1.6~4.5mm , furthermore is range of preferably 1.8~4.0mm .

In case of for example cylinder type, fact that it is a length 1.5~4.0mm extent is practical .

In case of spherical particle , maximum particle diameter fact that 1.1 - 2.0 times , minimum particle diameter of the average particle diameter are 0.7 times or more of average particle diameter is practical .

In addition, weight of pellet range of 10 - 40 mg / grains is practical .

【0148】

IV of polyester pellet which is acquired with above-mentioned Process (2) is 0.3 - 0.9 dl/g , it is desirable , more preferably 0.4~0.85 dl/g , furthermore it is a preferably 0.5~0.65 dl/g .

0.3 Feature embodiment where with dldl/g , it compares and for example fiber *sheet, film or other molded article study dynamic property adds and is not desirable *.

0.9 When it exceeds dl/g , productivity of melt condensation polymerization deterioratesextremely, because AAcontent increases rapidly, it is not desirable.

【0149】

Next, polyester pellet of this invention passing by preparatory crystallization process (3), is transportedto solid phase polymerization Process (4).

crystallization with preparatory crystallization process of this invention is done and temperature , of the melting point or lower concrete above glass transition temperature (Tg) in under under inert gas or under or water vapor or water vapor-containing inert gas atmosphere vacuum , case of PET , 1 - 5 hours heating with temperature of 100 - 210 deg C.

【0150】

solid phase polymerization with solid phase polymerization Process (4) of this invention under inert gas atmosphere or under the vacuum , temperature , of melting point or lower concrete in case of PET , 1 - 30hours is done with temperature range of 190 - 235 deg C.

【0151】

polyester , which is used for this invention especially, repeat unit as for the inherent viscosity (IV) after solid phase polymerization of polyester which configuration is done 0.55 -1.5 dl/g , preferably 0.58~1.30 dl/g , furthermore is range of preferably 0.6~1.00dl/g from ethylene terephthalate .

IV under 0.55 dl/g , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

また、1.5dl/g を超える場合は、成形機などによる溶融時の樹脂温度を高くする必要が生じるため熱分解を伴うようになり、環状オリゴマー類の生成などから金型汚れが発生し生産性に問題点が生じる。

【0152】

また、本発明に用いられるポリエステル、特に、繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルの固有粘度(IV)は0.40~1.00 dl/g、好ましくは0.42~0.90 dl/g、さらに好ましくは0.45~0.80 dl/g の範囲である。

IV が0.40 dl/g 未満では、得られた成形体などの機械的特性が悪い。

また、1.00 dl/g を超える場合は、成形機などによる溶融時の樹脂温度を高くする必要が生じるため熱分解を伴うようになり、環状オリゴマー類の生成などから金型汚れが発生し生産性に問題点が生じる。

【0153】

本発明に用いられるポリエステルには、その他の熱可塑性樹脂、例えばガスバリアー性のポリエステル、紫外線吸収性ポリエステル、キシリレン基含有ポリアミドなどのガスバリアー性のポリアミド樹脂、結晶性を促進させるポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂等の適当量をブレンドすることができる。

【0154】

本発明の水、リン含有水溶液、有機溶剤、あるいはリン含有有機溶剤溶液での処理に供されるポリエステル中のオリゴマー含有量は、0.50重量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%であることが望ましい。

0.50重量%を超えると、後工程で実施される水、リン含有水溶液、有機溶剤、あるいはリン含有有機溶剤溶液での処理効果が十分発揮できず好ましくない態様である。

【0155】

本発明の水処理は、ポリエステルペレットを水と接触させることで実施される。

処理温度は、50~130 deg C の熱水に5分~72時間浸漬することにより実施される。

好ましくは、処理温度 70~98 deg C の熱水中に10分~16時間浸漬することにより実施される。

In addition, when it exceeds 1.5 dl/g, thermal decomposition is accompanied because necessity to make resin temperature when melting high with such as molding machine occurs it reaches point where, mold fouling occurs from formation etc of cyclic oligomer and problem occurs in productivity.

【0152】

In addition, polyester, which is used for this invention especially, the repeat unit as for inherent viscosity (IV) of polyester which configuration is done 0.40 -1.00 dl/g, preferably 0.42~0.90 dl/g, furthermore is range of preferably 0.45~0.80 dl/g from ethylene -2, 6-naphthalate.

IV under 0.40 dl/g, molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.00 dl/g, thermal decomposition is accompanied because necessity to make resin temperature when melting high with such as molding machine occurs it reaches point where, mold fouling occurs from formation etc of cyclic oligomer and problem occurs in productivity.

【0153】

It blends in polyester which is used for this invention it is possible the polyethylene or other polyolefin resin or other suitable amount which promotes polyamide resin, crystalline of polyester, ultraviolet light-absorbing polyester, xylylene group content polyamide or other gas barrier property of other thermoplastic resin, for example gas barrier property.

【0154】

Water of this invention, oligomer content in polyester which is offered to the treatment with phosphorus content aqueous solution, organic solvent, or phosphorus content organic solvent solution is 0.50 weight % or less, it is desirable, more preferably 0.45 weight % or less, furthermore it is a preferably 0.40 weight %, it is desirable.

0.50 When it exceeds weight %, it is an embodiment which with water, fully you cannot show phosphorus content aqueous solution, organic solvent, or phosphorus content organic solvent solution which are executed with postprocessing and treatment effect is not desirable.

【0155】

water treatment of this invention is executed polyester pellet by fact that it contacts with water.

treatment temperature is executed by 5 min ~72 hours soaking in hot water of 50 -130 deg C.

It is executed by 10 min ~16 hours soaking in hot water of preferably, treatment temperature 70~98 deg C.

本発明の水処理は、ポリエステルペレットを水蒸気または水蒸気含有不活性ガスと接触させることで実施してもよい。

【0156】

ポリエステルペレットの水処理は、バッチ方式、連続方式のいずれでも可能である。

バッチ方式では、回転式ドラム方式やサイロ方式などが一般に使用され、効率的な水との接触が計られる。

連続方式は、塔型の処理装置が用いられ上部よりポリエステルペレットが供給され、水は並流および向流で連続的に供給される。

水処理されたポリエステルペレットは振動篩機やシモンカーターなどの水切り機を用い水切りした後、ホッパー型や回転ディスク型の乾燥機などで乾燥される。

【0157】

本発明のリン含有水溶液処理は、ポリエステルペレットと次亜リン酸水溶液、亜リン酸水溶液、次亜リン酸エステル水溶液、亜リン酸エステル水溶液、リン酸エステル水溶液とを接触させることで行われる。

ここでいう次亜リン酸エステルとしては、例えば次亜リン酸メチル、次亜リン酸ジメチル、次亜リン酸トリメチルなどが挙げられる。

【0158】

亜リン酸エステルとしては、例えばメチルホスファイト、ジメチルホスファイト、トリメチルホスファイト、エチルホスファイト、ジエチルホスファイト、トリエチルホスファイト、ブチルホスファイト、ジブチルホスファイト、フェニルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ドデシルホスファイト、ビスドデシルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、ノニルフェニルホスファイト、ビスノニルフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、などが挙げられる。

【0159】

リン酸エステルとしては、例えばモノメチルホスフェート、ジメチルホスフェート、トリメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、ジエチルホスフェート、トリエチルホスフェート、モノ(ノルマルまたはイソ)プロピルホスフェート、ジ(ノルマルまたはイソ)プロピルホスフェート、トリ(ノルマルまたはイソ)プロピルホスフェート、モノ(ノルマルま

water treatment of this invention may execute polyester pellet by fact that it contacts with water vapor or water vapor content inert gas .

【0156】

water treatment of polyester pellet is possible with whichever of batch system , continuous method .

With batch system , rotary type drum system and silo system etc are used generally, contact with effective water is measured.

As for continuous method , it can use processing unit of column type and polyester pellet is supplied from upper part , water is supplied to continuous with the laminar flow and countercurrent .

polyester pellet which water treatment is done dewatering after doing, is dried with hopper type and dryer etc of rotating disk type making use of vibrating sieve and Simon cutter or other dewatering machine.

【0157】

phosphorus content aqueous solution treatment of this invention is done polyester pellet and hypophosphorous acid aqueous solution , phosphorous acid aqueous solution , hypophosphorous acid ester aqueous solution , phosphite ester aqueous solution , phosphate ester aqueous solution by fact that it contacts.

You can list for example hypophosphorous acid methyl , hypophosphorous acid dimethyl , hypophosphorous acid trimethyl etc as hypophosphorous acid ester referred to here.

【0158】

As phosphite ester , you can list for example methyl phosphite , dimethyl phosphite , trimethyl phosphite , ethyl phosphite , diethyl phosphite , triethyl phosphite , butyl phosphite , dibutyl phosphite , tributyl phosphite , phenyl phosphite , diphenyl phosphite , triphenyl phosphite , dodecyl phosphite , bis dodecyl phosphite , tris dodecyl phosphite , nonyl phenyl phosphite , bis nonyl phenyl phosphite , tris nonyl phenyl phosphite , etc.

【0159】

As phosphate ester , you can list for example mono methyl phosphate , dimethyl phosphate , trimethyl phosphate , mono ethyl phosphate , diethyl phosphate , tris ethyl phosphate , mono (normal or iso) propyl phosphate , di (normal or iso) propyl phosphate , tri (normal or iso) propyl phosphate , mono (normal or iso) butyl phosphate , di (normal or iso) butyl phosphate , tri (normal or iso) butyl phosphate , mono

たはイソ)ブチルホスフェート、ジ(ノルマルまたはイソ)ブチルホスフェート、トリ(ノルマルまたはイソ)ブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、モノフェニルホスフェート、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、モノクレジルホスフェート、ジクレジルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどが挙げられる。

リン酸エステル類が好ましい態様である。

[0160]

本発明のポリエステルペレットと接触させるリン含有水溶液は、リン原子換算濃度が 5ppm 以上で、好ましくは 10~100,000ppm であり、より好ましくは 100~80,000ppm、特に好ましくは 1,000~10,000ppm である。

[0161]

リン含有水溶液での処理温度は、20~120 deg C で、好ましくは 30~100 deg C の範囲にあり、接触時間は 5 分~16 時間、好ましくは 15 分~8 時間である。

リン含有水溶液処理されたポリエステルペレットは、脱液・水洗・水切りした後、乾燥される。

[0162]

本発明のポリエステルペレットと接触させる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブタンジオール、グリセリンなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノ

octyl phosphate, dioctyl phosphate, trioctyl phosphate, mono phenyl phosphate, biphenyl phosphate, triphenyl phosphate, mono cresyl phosphate, dicresyl phosphate, tricresyl phosphate etc.

It is a embodiment where phosphate ester are desirable.

[0160]

phosphorus content aqueous solution which contacts with polyester pellet of this invention, phosphorus atom converted concentration being 5 ppm or more, with preferably 10~100,000ppm, is more preferably 100~80,000ppm, particularly preferably 1,000~10,000ppm.

[0161]

As for treatment temperature with phosphorus content aqueous solution, with 20 - 120 deg C, there is a range of preferably 30~100 deg C, contact time 5 min ~16 hours, is preferably 15 min ~8-hour.

polyester pellet which phosphorus content aqueous solution treatment is done is dried liquid removal * water wash * dewatering after doing.

[0162]

methanol, ethanol, 1- propanol, 2- propanol, 1- butanol, 2- butanol, isobutyl alcohol, t- butyl alcohol, 1- pentanol, 2- pentanol, 3- pentanol, 2- methyl -1- butanol, isopentyl alcohol, t- pentyl alcohol, 3- methyl -2- butanol, neopentyl alcohol, 1- hexanol, 2- methyl -1- pentanol, 4- methyl -2- pentanol, 2- ethyl -1- butanol, 1- heptanol, 2- heptanol, 3- heptanol, 1- octanol, 2- octanol, 2- ethyl -1- hexanol, 1- nonanol, 3, 5, 5-trimethyl -1- hexanol, 1- decanol, 1- undecanol, 1- dodecanol, allyl alcohol, propargyl alcohol, benzyl alcohol, cyclohexanol, 1- methyl cyclohexanol, 2- methyl cyclohexanol, 3- methyl cyclohexanol, 4- methyl cyclohexanol, ethyleneglycol, propylene glycol, trimethylene glycol, 1, 2- butanediol, glycerine or other alcohols, acetone, methylethyl ketone, 2- pentanone, 3- pentanone, 2- hexanone, methyl isobutyl ketone, 2- heptanone, 4- heptanone, diisobutyl ketone, acetylacetone, cyclohexanone, or other ketones, butane, pentane, hexane, heptane, octane, [nonane], you can list saturated hydrocarbon of decane, hexadecane or other carbon number 4~16 etc as organic solvent which contacts with polyester pellet of this invention.

ン、などのケトン類、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ナノン、デカン、ヘキサデカンなどの炭素数 4~16 の飽和炭化水素類などが挙げられる。

有機溶剤としては、効果、コストおよび作業性の点でアセトンおよび 2-プロパノールが好ましい態様である。

【0163】

本発明の有機溶剤での処理温度は、溶剤の沸点にも影響されるが、20~120 deg C で、好ましくは 30~100 deg C の範囲であり、接触時間は 5 分~8 時間、好ましくは 30 分~5 時間である。

有機溶剤処理後は、脱液・水洗・水切りした後、乾燥される。

【0164】

本発明のリン含有有機溶剤溶液処理は、ポリエステルペレットと次亜リン酸有機溶剤溶液、亜リン酸有機溶剤溶液、次亜リン酸エステル有機溶剤溶液、亜リン酸エステル有機溶剤溶液、リン酸エステル有機溶剤溶液とを接触させることで行われる。

好ましくは、リン酸エステル類のアセトンあるいは 2-プロパノール溶液が好ましい態様である。

本発明のリン含有有機溶剤溶液での処理温度は、溶剤の沸点にも影響されるが、20~120 deg C で、好ましくは 30~100 deg C の範囲であり、接触時間は 5 分~8 時間、好ましくは 30 分~5 時間である。

リン含有有機溶剤溶液処理後は、脱液・水洗・水切りした後、乾燥される。

【0165】

上記の水、リン含有水溶液、有機溶剤、リン含有有機溶剤溶液処理は、固相重縮合上がりのポリエステルペレット中の触媒活性を失活させ、溶融成形時のポリエステルの熱分解を抑制させる効果があるのではないかと推定しているが十分確認されているわけではない。

【0166】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

As organic solvent , it is a embodiment where acetone and 2 -propanol are desirable in point of effect, cost and workability .

【0163】

treatment temperature with organic solvent of this invention has an influence on also the boiling point of solvent , but with 20 - 120 deg C, in range of preferably 30~100 deg C, contact time equivalent of 5 min ~8-hour , preferably 30 - is 5 hours .

After organic solvent treatment, liquid removal * water wash * dewatering after doing, it is dried.

【0164】

phosphorus content organic solvent solution treatment of this invention is done polyester pellet and hypophosphorous acid organic solvent solution , phosphorous acid organic solvent solution , hypophosphorous acid ester organic solvent solution , phosphite ester organic solvent solution , phosphate ester organic solvent solution by fact that it contacts.

acetone of preferably , phosphate ester or it is a embodiment whose 2 -propanol solution are desirable.

[rin] phosphorus content organic solvent solution treatment treatment temperature temperature solvent solvent point boiling point of book departure this invention it is influenced, but with 20 - 120 deg C, friendship * to be a range of preferably ~100 deg C, at time of contact contact time times's amount 5 min 8 -hour hour * at time of preferably amount 0 min 5 hours hours *.

After phosphorus content organic solvent solution treatment , liquid removal * water wash * dewatering after doing, it is dried.

【0165】

Above-mentioned water, phosphorus content aqueous solution , organic solvent , phosphorus content organic solvent solution treatment , inactivation doing catalytic activity in the polyester pellet of solid phase condensation polymerization rising, that has presumed whether it is not to be an effect which controls thermal decomposition of polyester at time of the melt molding but fully it is not case that it is verified.

【0166】

[Working Example(s)]

Below, this invention is explained with Working Example , but this invention is not something which is restricted to these

い。

なお、評価法は以下の方法で実施した。

[0167]

固有粘度(IV:dl/g)

熔融重縮合および固相重縮合で得られたそれぞれのポリエステルペレット(長さ約 3mm、直径約 2mm、シリンダー状)を、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの 6/4(重量比)混合溶媒に 80~100 deg C で数時間かけ溶解し、ウベローデ粘度計を用いて、温度 30 deg C で測定した。

濃度は、4g/l を中心にして何点か測定し、常法に従って IV を決定した。

環状三量体含量(CT 含有量)

試料 300mg をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合液(容量比=2/3)3ml に溶解し、さらにクロロホルム 30ml を加えて希釈する。

これにメタノール 15ml を加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド 10ml で定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状三量体を定量した。

(3)ペレットの密度

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管を用い、30 deg C で測定した。

[0168]

(4)中空成形体の成形

ポリエステルペレットを脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、名機製作所製 M-150C(DM)射出成形機により樹脂温度 295 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた。

このプリフォームをコーポプラスト社製 LB-01E 延伸ブロー成形機を用いて延伸適温(約 100 deg C)まで加熱し、約 140 deg C の金型内で延伸ブローし、引き続き前記ブロー金型内で約 7 秒間熱固定し、1500cc の中空成形体(胴部は円形)を得た。

同様にして連続的に延伸ブロー成形を繰り返す。

Working Example .

Furthermore, as for evaluation method execution intimately it is with the method below.

[0167]

inherent viscosity (IV:dl/g)

In 6/4 (weight ratio) mixed solvent of phenol /1, 1, 2, 2-tetrachloroethane several hours you applied respective polyester pellet (length approximately 3 mm , diameter approximately 2 mm , cylinder) which is acquired with melt condensation polymerization and solid phase condensation polymerization , with 80 - 100 deg C and melted, you measured with temperature 30 deg C making use of Ubbelohde viscometer .

With 4 g/l as center it measured concentration , followed to conventional method and decided IV no point.

cyclic trimer content (CT content)

hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution (volume ratio =2/3) it melts specimen 300mg in 3 ml , it dilutes furthermore including chloroform 30ml .

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol 15ml .

evaporating and drying to solid it did filtrate , made constant volume with dimethyl formamide 10ml , quantification it did cyclic trimer with high speed liquid chromatography method .

density of (3) pellet

Making use of density gradient tube of nitric acid calcium / water mixed solution , it measured with 30 deg C.

[0168]

Formation of (4) hollow molded article

It dried polyester pellet with dryer which uses dehumidified air , preform it formed with resin temperature 295 deg C Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make with M-150C (DM) injection molding machine .

mouth part of this preform thermal crystallization was done with mouth part crystallization equipment of homemade .

It heated this preform to suitable drawing temperature (Approximately 100 deg C) making use of Krupp Corpoplast Maschinenbau GmbH (DB 31-679-2027) supplied LB-01E drawing blow molding machine , drawing blowing did inside die of approximately 140 deg C, approximately 7 second heat-set did continuously inside aforementioned blowing die , acquired hollow molded article (As for shaft round) of 1500 cc .

drawing blow molding was repeated in continuous to similar,

し、中空成形体を製造した。

【0169】

(5)中空成形体の透明性評価

上記(4)の方法で3000回連続成形加工して得た中空成形体の透明性評価を、次に示すような目視による5段階評価法を用いて評価した。

○:初期の中空成形体と比べて殆ど透明性に差が認められない。

○~△:初期の中空成形体と比べて若干透明性において低下が認められる。

△:初期の中空成形体と比べて透明性において低下が認められる。

△~×:初期の中空成形体と比べて透明性において明らかに低下が認められる。

×:初期の中空成形体と比べて著しく透明性が損なわれている。

(6)金型汚れの評価

上記(4)の方法で3000回連続成形加工した後の金型汚れの程度を、次に示すような目視による5段階評価法を用いて評価した。

○:金型汚れは認められず。

○~△:金型汚れが若干認められる。

△:金型汚れが認められる。

△~×:金型汚れが明確に認められる。

×:金型汚れが著しい。

【0170】

(成形用ポリエステルペレットの調製):(1)攪拌機付き熱媒循環式 2 リッターステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3 モル%加え、0.25MPa の加圧下 245 deg C にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分行いエステル化率が 95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下 BHET 混合物という)を得た。

この BHET 混合物に重縮合触媒として塩基性酢酸アルミニウム(Aldrich 製)水溶液にエチレングリコールを加え環留し、結果として 15g/l 塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウ

hollow molded article was produced.

【0169】

transparency evaluation of (5) hollow molded article

3000 time continuous molding processing with method of above-mentioned (4), evaluation it did with kind of visual which shows transparency evaluation of the hollow molded article which it acquires, next 5 -step ranking making use of law.

It cannot recognize difference in most transparency in comparison with the hollow molded article of 0:initial stage .

0 - It can recognize decrease in comparison with hollow molded article of the *:initial stage somewhat in transparency .

In comparison with hollow molded article of *:initial stage it can recognize decrease in transparency .

* - In comparison with hollow molded article of X :initial stage it can recognize decrease clearly in transparency .

transparency is impaired considerably in comparison with hollow molded article of the X :initial stage .

evaluation of (6) mold fouling

With method of above-mentioned (4) 3000 time continuous molding after processing, evaluation it did with kind of visual which shows the extent of mold fouling , next 5 -step ranking making use of law.

Signet 0:mold fouling .

0 - It can recognize *:mold fouling somewhat.

It can recognize *:mold fouling .

* - It can recognize X :mold fouling clearly.

X :mold fouling is considerable.

【0170】

While (Manufacturing polyester pellet for formation): high purity terephthalic acid and 2 -fold molar amount inserting ethyleneglycol in (1) mixer-equipped hot medium circulating type 2 liter stainless steel autoclave , under pressurizing 0.3 mole % adding and 0.25 MPa with 245 deg C removing water in outside the system triethylamine vis-a-vis acid component , esterification reaction 120 minute action esterification ratio acquired 95% bis (2 -hydroxyethyl) terephthalate and the blend (Below BHET blend you call) of oligomer .

Ring stopping to do in basic aluminum acetate (Aldrich make) aqueous solution including ethyleneglycol in the this BHET blend as condensation catalyst , as result ethyleneglycol solution of 15 g/l basic aluminum acetate vis-a-vis the acid component in polyester as aluminum atom as 0.014 mole %

ム原子として 0.014 モル%とリン化合物として Irganox 1425(チバ・スペシャルティケミカルズ製)の 10g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.02 モル%を加え、次いで、窒素雰囲気下、常圧にて 245 deg C で 10 分間撹拌した。

その後、60 分間かけて 275 deg C まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3Pa(0.1Torr)として、さらに 275 deg C、13.3Pa で IV が約 0.6dl/g になるまで重縮合反応を実施した。

放圧に続き、微加圧下のレジンを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後 20 秒間冷水中で保持した後、カティングして長さ約 3mm、直径約 2mm のシリンダー形状のペレットを得た。

上記溶融重縮合で得られたポリエステルペレットを 160 deg C で加熱処理してポリエステルペレットの表面を結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約 165 deg C で乾燥後、205 deg C で固相重合し IV が 0.77dl/g、CT 含有量 0.28 重量%、密度 1.39g/cm³ の固相重縮合ポリエステルペレットを得た。

[0171]

(2)撹拌機付き熱媒循環式 2 リットーステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸とその 2 倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して 0.3 モル%加え、0.25MPa の加圧下 245 deg C にて水を系外に留去しながらエステル化反応を 120 分行いエステル化率が 95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下 BHET 混合物という)を得た。

この BHET 混合物に重縮合触媒として塩基性酢酸アルミニウム(Aldrich 製)水溶液にエチレングリコールを加え環留し、結果として 15g/l 塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子として 0.007 モル%とリン化合物として Irganox 1425(チバ・スペシャルティケミカルズ製)の 10g/l エチレングリコール溶液を酸成分に対して Irganox 1425 として 0.01 モル%、さらにゲルマニウム原子換算で最終ポリエステル中の残存量が 15ppm になるよう二酸化ゲルマニウムを加え、次いで、窒素雰囲気下、常圧にて 245 deg C で 10 分間撹拌した。

その後、60 分間かけて 275 deg C まで昇温し

and phosphorus compound 10 g/l ethyleneglycol solution of Irganox 1425 (Ciba * special T. chemicals make) vis-a-vis acid component next including 0.02 mole % as the Irganox 1425, under nitrogen atmosphere, With ambient pressure 10 min it agitated with 245 deg C.

After that, 60 minute applying, while temperature rise doing to 275 deg C, lowering pressure of reaction system gradually, until furthermore with 275 deg C, 13.3Pa IV becomes approximately 0.6 dl/g, 13.3 Pa (0.1 Torr) as, the condensation polymerization execution intimately it is.

It followed pressure release, in cold water discharging in strand, the quench it did resin under fine added pressure, after that after keeping in 20 second cold water, cutting it did and acquired pellet of cylinder shape of the length approximately 3 mm, diameter approximately 2 mm.

heat treatment doing polyester pellet which is acquired with above-mentioned melt condensation polymerization with 160 deg C, after crystallization, with standing solid phase condensation polymerization column under nitrogen stream, with approximately 165 deg C after drying, solid phase polymerization it did surface of polyester pellet with 205 deg C and IV acquired solid phase condensation polymerization polyester pellet of 0.77 dl/g, CT content 0.28weight %, density 1.39g/cm³.

[0171]

While high purity terephthalic acid and 2-fold molar amount inserting ethyleneglycol in (2) mixer-equipped hot medium circulating type 2liter stainless steel autoclave, under pressurizing 0.3 mole % adding and 0.25 MPa with 245 deg C removing water in outside the system triethylamine vis-a-vis acid component, the esterification reaction 120 minute action esterification ratio acquired 95% bis (2-hydroxyethyl) terephthalate and the blend (Below BHETblend you call) of oligomer.

Ring stopping it does in basic aluminum acetate (Aldrich make) aqueous solution including ethyleneglycol in the this BHETblend as condensation catalyst, As result ethyleneglycol solution of 15 g/l basic aluminum acetate vis-a-vis acid component in polyester as 0.007 mole % and phosphorus compound as aluminum atom 10 g/l ethyleneglycol solution of Irganox 1425 (Ciba * special T. chemicals make) vis-a-vis acid component in order 0.01 mole %, furthermore with germanium atom conversion for residual amount in final polyester to become 15 ppm, as Irganox 1425 next including germanium dioxide, under nitrogen atmosphere, With ambient pressure 10 min it agitated with 245 deg C.

After that, 60 minute applying, while temperature rise doing

つ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として、さらに275 deg C、13.3PaでIVが約0.61dl/gになるまで重縮合反応を実施した。

放圧に続き、微加圧下のレジンを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後20秒間冷水中で保持した後、カティングして長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のペレットを得た。

上記溶融重縮合で得られたポリエステルペレットを160 deg Cで加熱処理してポリエステルペレットの表面を結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約165 deg Cで乾燥後、205 deg Cで固相重合しIVが0.80dl/g、CT含有量0.32重量%、密度1.40g/cm³の固相重縮合ポリエステルペレットを得た。

【0172】

(実施例1)

上記成形用ポリエステルペレット(1)3kgおよび10kgの蒸留水を攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、加熱により液温を95 deg Cに制御し、その状態で6時間、攪拌しながら水処理を実施した。

その後、脱水し、窒素雰囲気中、135 deg Cで16時間乾燥した。

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体を3000回連続成形加工した。

得られた中空成形体の透明性および金型汚れの状態を目視評価した。

比較例に比べ透明性の低下および金型汚れともに抑えられていた。

評価結果を表1に示す。

【0173】

(実施例2)

上記成型用ポリエステルペレット(1)3kgおよび10kgの0.05重量%のジメチルホスフェート水溶液を攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、約25 deg Cで7時間、攪拌しながらリン含有水溶液処理を実施した。

その後、脱液・水洗・脱水し、窒素雰囲気中、135 deg Cで16時間乾燥した。

to 275 deg C, lowering pressure of reaction system gradually, until furthermore with 275 deg C, 13.3Pa IV becomes approximately 0.61 dl/g, 13.3 Pa (0.1 Torr) as, condensation polymerization execution intimately it is.

It followed pressure release, in cold water discharging in strand, the quench it did resin under fine added pressure, after that after keeping in 20 second cold water, cutting it did and acquired pellet of cylinder shape of the length approximately 3 mm, diameter approximately 2 mm.

heat treatment doing polyester pellet which is acquired with above-mentioned melt condensation polymerization with 160 deg C, after crystallization, with standing solid phase condensation polymerization column under nitrogen stream, with approximately 165 deg C after drying, solid phase polymerization it did surface of polyester pellet with 205 deg C and IV acquired solid phase condensation polymerization polyester pellet of 0.80 dl/g, CT content 0.32weight %, density 1.40g/cm³.

【0172】

(Working Example 1)

While polyester pellet for above-mentioned formation (1) inserting distilled water of 3 kg and 10 kg in mixer-equipped stainless steel vessel, controlling liquid temperature in 95 deg C with heating, 6 hours, agitating with state water treatment execution intimately it is.

After that, dehydration it did, in nitrogen atmosphere, 16 hours dried with 135 deg C.

Making use of this polyester pellet, hollow molded article 3000 continuous molding was processed with the above-mentioned method.

transparency of hollow molded article which it acquires and state of mold fouling visual evaluation were done.

Both decrease and mold fouling of transparency it was held down in comparison with Comparative Example.

evaluation result is shown in Table 1.

【0173】

(Working Example 2)

While polyester pellet for above-mentioned molding (1) inserting dimethyl phosphate aqueous solution of 0.05 weight % of 3 kg and 10 kg in mixer-equipped stainless steel container, 7 hours, agitating with approximately 25 deg C phosphorus content aqueous solution treatment execution intimately it is.

After that, liquid removal * water wash * dehydration it did, in nitrogen atmosphere, 16 hours dried with 135 deg C.

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体を 3000 回連続成形加工した。

得られた中空成形体の透明性および金型汚れの状態を目視評価した。

比較例に比べ透明性の低下および金型汚れともに抑えられていた。

評価結果を表 1 に示す。

【0174】

(実施例 3)

上記成型用ポリエステルペレット(1)3kg および 8kg のイソプロパノールを攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、約 25 deg C で 8 時間、攪拌しながら有機溶剤処理を実施した。

その後、脱液・水洗・脱水し、窒素雰囲気中、135 deg C で 16 時間乾燥した。

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体を 3000 回連続成形加工した。

得られた中空成形体の透明性および金型汚れの状態を目視評価した。

比較例に比べ透明性の低下および金型汚れともに抑えられていた。

評価結果を表 1 に示す。

【0175】

(実施例 4)

上記成型用ポリエステルペレット(1)3kg および 8kg の 0.05 重量%トリメチルホスフェートのイソプロパノール溶液を攪拌機付きステンレススチール製容器に入れ、約 25 deg C で 6 時間、攪拌しながらリン含有有機溶剤処理を実施した。

その後、脱液・水洗・脱水し、窒素雰囲気中、135 deg C で 16 時間乾燥した。

このポリエステルペレットを用い、上述の方法で中空成形体を 3000 回連続成形加工した。

得られた中空成形体の透明性および金型汚れの状態を目視評価した。

比較例に比べ透明性の低下および金型汚れともに抑えられていた。

評価結果を表 1 に示す。

Making use of this polyester pellet , hollow molded article 3000 continuous molding was processed with theabove-mentioned method .

transparency of hollow molded article which it acquires and state of mold fouling visual evaluation were done.

Both decrease and mold fouling of transparency it was held down incomparison with Comparative Example .

evaluation result is shown in Table 1 .

【0174】

(Working Example 3)

While polyester pellet for above-mentioned molding (1) inserting isopropanol of 3 kg and 8 kg in mixer-equipped stainless steel vessel , 8 -hour , agitating withapproximately 25 deg C organic solvent treatment execution intimately it is.

After that, liquid removal * water wash * dehydration it did, in nitrogen atmosphere , 16 hours dried with 135 deg C.

Making use of this polyester pellet , hollow molded article 3000 continuous molding was processed with theabove-mentioned method .

transparency of hollow molded article which it acquires and state of mold fouling visual evaluation were done.

Both decrease and mold fouling of transparency it was held down incomparison with Comparative Example .

evaluation result is shown in Table 1 .

【0175】

(Working Example 4)

While polyester pellet for above-mentioned molding (1) inserting isopropanol solution of 0.05 weight %trimethyl phosphate of 3 kg and 8 kg in mixer-equipped stainless steel container , 6 hours , agitatingwith approximately 25 deg C phosphorus content organic solvent treatment execution intimately it is.

After that, liquid removal * water wash * dehydration it did, in nitrogen atmosphere , 16 hours dried with 135 deg C.

Making use of this polyester pellet , hollow molded article 3000 continuous molding was processed with theabove-mentioned method .

transparency of hollow molded article which it acquires and state of mold fouling visual evaluation were done.

Both decrease and mold fouling of transparency it was held down incomparison with Comparative Example .

evaluation result is shown in Table 1 .

【0176】

(実施例 5)

上記成型用ポリエステルペレット(2)を用いる以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

上述の方法で中空成形体を 3000 回連続成形加工した。

得られた中空成形体の透明性および金型汚れの状態を目視評価した。

比較例に比べ透明性の低下および金型汚れともに抑えられていた。

評価結果を表 1 に示す。

【0177】

(比較例 1)

実施例 1 において、水処理工程を削除する以外はすべて実施例 1 と同様にして中空成形体を 3000 回連続成形加工した。

得られた中空成形体の透明性および金型汚れの状態を目視評価した。

実施例に比べ透明性の低下および金型汚れともに認められた。

評価結果を表 1 に示す。

【0178】

(比較例 2)

実施例 5 において、水処理工程を削除する以外はすべて実施例 5 と同様にして中空成形体を 3000 回連続成形加工した。

得られた中空成形体の透明性および金型汚れの状態を目視評価した。

実施例に比べ透明性の低下および金型汚れともに認められた。

評価結果を表 1 に示す。

【表 1】

実施例/ 比較例	固相重合後			工程 (5) の処理 方法	連続成形加工後の中空成形体 および金型の目視評価結果	
	IV (dl/g)	密度 (g/cm ³)	CT含有量 (%)		透明性	金型汚れ
実施例 1	0.77	1.39	0.28	水	△~○	△~○
実施例 2	0.77	1.39	0.28	リン含有水溶液	△~○	△~○
実施例 3	0.77	1.39	0.28	有機溶剤 (IPA)	△	△
実施例 4	0.77	1.39	0.28	リン含有有機溶剤	△	△
実施例 5	0.80	1.40	0.32	水	○	○
比較例 1	0.77	1.39	0.28	処理せず	x~△	x
比較例 2	0.80	1.40	0.32	処理せず	x~△	x

【0176】

(Working Example 5)

Other than using polyester pellet (2) for above-mentioned molding, the operation of being similar to Working Example 1 was done.

hollow molded article 3000 continuous molding was processed with above-mentioned method.

transparency of hollow molded article which it acquires and state of mold fouling visual evaluation were done.

Both decrease and mold fouling of transparency it was held down in comparison with Comparative Example.

evaluation result is shown in Table 1.

【0177】

(Comparative Example 1)

In Working Example 1, other than deleting water treatment step, hollow molded article 3000 continuous molding was processed with as similar to all Working Example 1.

transparency of hollow molded article which it acquires and state of mold fouling visual evaluation were done.

Both decrease and mold fouling of transparency it was recognized in comparison with Working Example.

evaluation result is shown in Table 1.

【0178】

(Comparative Example 2)

In Working Example 5, other than deleting water treatment step, hollow molded article 3000 continuous molding was processed with as similar to all Working Example 5.

transparency of hollow molded article which it acquires and state of mold fouling visual evaluation were done.

Both decrease and mold fouling of transparency it was recognized in comparison with Working Example.

evaluation result is shown in Table 1.

[Table 1]

[0179]

【発明の効果】

本発明に係るポリエステル製造方法、すなわち、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種と、リン化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、かつ必要に応じて、第 2 金属含有成分として Sb, Ge, Ti, Co および Mg などの第 2 金属含有化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む重縮合触媒の存在下で、ポリエステルを液相重縮合、粒状化、予備結晶化および固相重合して得られたポリエステルペレットを水、リン含有水溶液、有機溶剤およびリン含有有機溶剤溶液のいずれかに接触させることで、該ポリエステルを成形して得られる中空体、シート、フィルムなどのポリエステル成型物は透明性に優れ、特に熔融成形時の環状オリゴマー類の生成などによる金型汚れに伴う表面肌荒れや白化などの品質低下を抑制し、生産性改善へ繋げることが可能になる。

[0179]

[Effects of the Invention]

Including at least 1 kind which is chosen from at least 1 kind and phosphorus compound which are chosen from manufacturing method, namely, aluminum of polyester which relates to this invention and group which consists of its compound, At same time under existing of condensation catalyst which includes at least 1 kind which is chosen from Sb, Ge, Ti, Co and Mg or other 2nd metal-containing compound as according to need, 2nd metal-containing component, liquid phase condensation polymerization, granulation, preparatory crystallization and solid phase polymerization doing polyester, polyester pellet which it acquires by fact that it contacts any of water, phosphorus content aqueous solution, organic solvent and phosphorus content organic solvent solution, the said polyester forming, as for hollow body, sheet, film or other polyester molded article which is acquired in transparency being superior, Especially, accompany mold fouling with such as formation of cyclic oligomer at time of melt molding surface skin roughening and whitening or other quality decrease which are controlled, it becomes possible to be able to connect to productivity improvement.